



TITLE:

分子ふるい炭素と高炉用コークスの
新規製造法に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

林, 順一

CITATION:

林, 順一. 分子ふるい炭素と高炉用コークスの新規製造法に関する研究.
京都大学, 1993, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1993-05-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3092134>

RIGHT:

②

分子ふるい炭素と高炉用コークスの 新規製造法に関する研究

1993年

林 順 一

目 次

緒 論	1
1. MSCの製造に関する既往の研究	2
2. コークスの製造に関する既往の研究	7
3. 本研究の内容と目的	10
参考文献	12

第I編 分子ふるい炭素(MSC)の製造とその応用

第1章 ピッチで改質した石炭からの分子ふるい炭素(MSC)の製造

1.1 緒言	13
1.2 実験	
1.2.1 MSCの製造法	14
1.2.2 MSCのキャラクタリゼーション	
(1) 走査型電子顕微鏡(SEM)によるMSCの観察	18
(2) 改質剤による炭化挙動の変化	18
(3) MSCの細孔容積分布	18
1.3 結果と考察	
1.3.1 SEMによる炭化物の観察	20
1.3.2 炭化過程での重量減少	22
1.3.3 細孔容積分布	
(1) バイドリー炭,フェノール樹脂炭化物の細孔容積分布	24
(2) BC-PFの細孔容積分布	29
(3) BC-PF-Mの細孔容積分布	30
(4) 炭種の影響	33
1.3.4 細孔構造の変化の機構に関する考察	34
1.3.5 製造されたMSCの空気分離への応用	37
1.4 結論	39
参考文献	40

第2章 各種有機物で改質したフェノール樹脂からの分子ふるい炭素(MSC)の製造

2.1 緒言	41
2.2 実験	
2.2.1 MSCの製造	41
2.2.2 MSCのキャラクタリゼーション	42

2.3 結果と考察	
2.3.1 炭化過程での重量減少	43
2.3.2 有機物で改質したフェノール樹脂の炭化物の細孔容積分布	44
2.3.3 X線回折による結晶子の大きさの測定	47
2.4 結論	49
参考文献	49
第3章 各種有機物で改質した石炭、フェノール樹脂から製造した分子ふるい炭素(MSC)の吸着特性と分離操作への応用	
3.1 緒言	50
3.2 実験	
3.2.1 MSCの製造	51
3.2.2 各種ガスの吸着等温線の測定とMSCの細孔容積分布の測定	52
3.2.3 各種ガスの粒内有効拡散係数の測定	52
3.3 結果と考察	
3.3.1 MSCの細孔容積分布	53
3.3.2 MSCを用いたガス分離の可能性	
(1) プロピレンとプロパンの分離の可能性	56
(2) 1-ブテンとイソブチレンの分離の可能性	59
(3) 二酸化炭素とメタンの分離の可能性	61
3.3.3 MSCと活性炭・ゼオライトとの比較	65
3.4 結論	65
参考文献	66
第4章 分子ふるい炭素(MSC)を担体とする形状選択性触媒の開発	
4.1 緒言	67
4.2 実験	
4.2.1 触媒担体としてのMSCと活性炭の製造	68
4.2.2 ニッケル担持MSCとニッケル担持活性炭の調整	68
4.3 触媒のキャラクタリゼーション	
4.3.1 細孔容積分布	69
4.3.2 水素吸着量とニッケル粒子径	69
4.3.3 メタノール分解反応	69
4.4 結果と考察	
4.4.1 触媒の細孔容積分布	68
4.4.2 触媒の活性	73

4.4.3 メタノール分解反応	
(1) メタノール分解反応における選択性	73
(2) 選択率に及ぼす触媒の細孔分布の影響	75
(3) 選択性に及ぼす W_2/F_{A0} の影響	78
(4) 選択性に及ぼす触媒活性の影響	79
(5) 選択性に及ぼす反応温度の影響	80
(6) 生成物規制か遷移状態規制かについて	82
4.5 結論	84
参考文献	85
第II編 新コークス製造法の開発	
第5章 模擬移動層を用いた急速昇温によるコークスの迅速製造	
5.1 緒言	86
5.2 実験	
5.2.1 使用した石炭	87
5.2.2 実験装置	88
5.2.3 実験方法	90
5.2.4 生成物の諸物性の測定	90
(1) CO_2 との反応性	92
(2) マイクロ強度	92
5.3 結果と考察	
5.3.1 昇温パターンの影響	
(1) 昇温パターンA	92
(2) 昇温パターンB	95
5.3.2 炭種の影響	96
5.3.3 コークスの性能評価	
(1) 偏光顕微鏡による観察	98
(2) CO_2 との反応性とマイクロ強度	100
5.3.4 微粘結炭からのコークス製造の試み	102
(1) 模擬移動層型反応器によるコークスの製造	103
(2) 偏光顕微鏡による観察	104
(3) CO_2 反応性とマイクロ強度	105
5.4 結論	107
参考文献	108

第6章 熱間加圧成型によるコークスの製造

6.1 緒言	109
6.2 実験	
6.2.1 使用した石炭	110
6.2.2 実験装置・方法	
(1) 熱機械分析装置による軟化・溶融挙動の検討	111
(2) 熱間成型器によるコークスの製造	
(2-1) 装置概略	111
(2-2) 成型器	111
(3) コークスの製造法	113
(4) コークスの性能評価	
(4-1) CO ₂ との反応性	113
(4-2) 破壊強度の測定	114
6.3 結果と考察	
6.3.1 熱機械分析装置(TMA)による軟化溶融挙動の検討	114
6.3.2 石炭層の昇温プロファイル	116
6.3.3 オプチマム炭の塊成化に及ぼす諸操作条件の影響	
(1) 負荷荷重の影響	117
(2) 昇温速度の影響	120
(3) 塊成化温度と塊成化温度での保持時間の影響	120
6.3.4 荷重を負荷する温度域について	123
(1) 荷重の負荷を開始する温度T _B の影響(実験1)	123
(2) 荷重の負荷を終了する温度T _E の影響(実験2)	125
6.3.5 炭種の影響	129
6.4 結論	132
参考文献	133
総括	135
謝辞	137
本論文に関連する著者の発表論文	138

緒論

人類は太古から石炭をエネルギーとして用いてきた。そして、18世紀の末には、この石炭エネルギーにより産業革命を起こし、生産性を大きく向上させ、経済的な豊かさを得ることに成功し、石炭は1次エネルギーの主役となった。ところが、1960年代から石油の台頭により、石炭はその座を奪われた。その後、1970年代には、2回のオイルショックが世界中を襲い、石炭が再び注目を集め、ガス化、液化など石炭転換技術の研究が精力的に行われてきた。ところが、現在、石油の安定供給が続いており、オイルショック時のような石炭への期待が高まっているとは言い難い。これは、ガス化、液化などが、"石油の代替としての石炭利用"であるためだと考えられる。そこで、本研究では石炭を固体のまま利用することを考え、石炭からの分子ふるい炭素と高炉用コークスの新製造法の開発について検討した。これは、"石油の代替としての石炭利用"ではなく"石炭ならではの利用法"である。

石炭から活性炭が製造されていることはよく知られている。活性炭は、数多くの細孔を有し、1gあたり数100m²~2000m²という大きな表面積を有し、種々の物質を吸着することができる。その吸着性能を利用して、防毒マスク、精糖、排水処理、触媒担体や、身近な例として冷蔵庫の中の脱臭剤、"おいしい水"を造る浄水器に用いられる。最近では、均一な細孔径を有する活性炭である分子ふるい炭素(MSC)が注目されている。MSCは、均一な細孔径を有するために吸着選択性を有し、高度分離プロセスへの応用が期待されている。

一方、高炉で用いられるコークスは室炉式コークス炉で製造されるが、現在、日本のコークス炉は、設備の老朽化、柔軟性のない生産性、劣悪な労働環境、原料炭の制約など多くの問題を抱えている。そこで、これらの諸問題を解決した新しいコークス製造プロセスの開発が急務とされている。

1. MSCの製造に関する既往の研究

分子ふるい炭素(MSC: **M**olecular **S**ieving **C**arbon)は、数オングストロームの均一な細孔径を有し、分子の大きさや形状による吸着選択性を示す特殊活性炭である。同様に分子ふるい性を示す吸着剤としてゼオライトがよく知られているが、MSCはゼオライトと比べて耐熱性、耐薬品性に優れている。また、表面の大部分が疎水性・非極性の炭素であるために水のような極性物質の存在下でも分離、精製に使用できるという特徴がある。また、Fig.0.1に示すようにゼオライトの細孔の形状はインクボトル型であるのに対し、MSCはスリット状の細孔であることからFig.0.2に示すように分子ふるい性を示す対象が異なってくる。

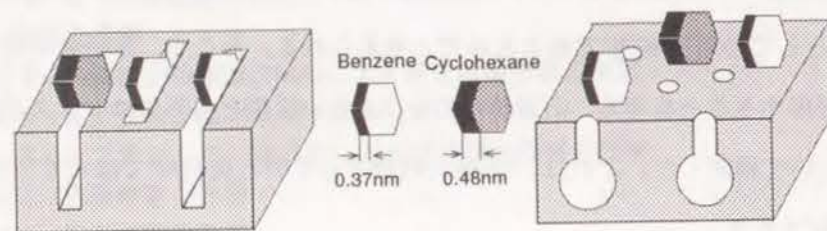
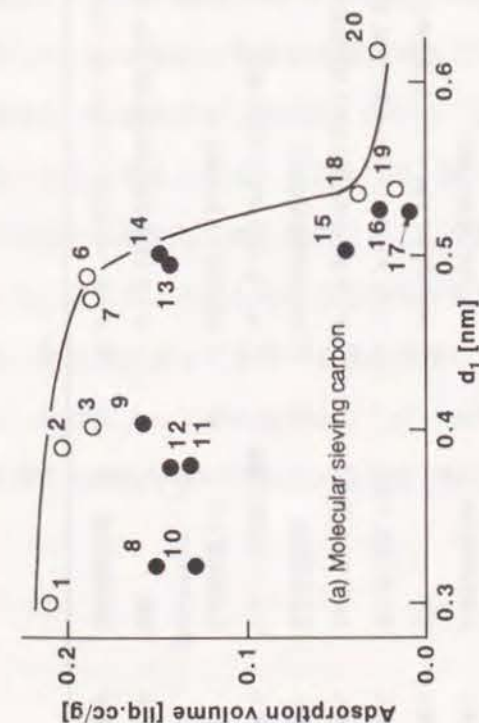
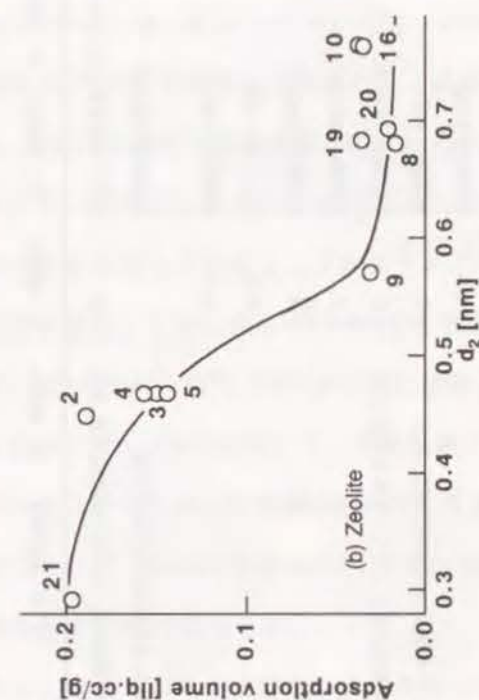


Fig.0.1 MSCとゼオライトの細孔の形状の違い¹⁾

MSCの製造は、Emmett²⁾が1948年に塩化ビニリデンの炭化物が分子ふるい作用があることを発見したことに始まると言われている。日本では1969年に武田薬品工業がMSC 5Aを開発してから、MSCの吸着特性や応用に関する研究³⁾⁴⁾が多くなされている。また、このころよりMSCの製造法に関する研究も活発に行われるようになり、今や、MSCの製造法・応用に関する特許の内、かなりの数を日本の研究が占めている。Table 0.1に1981年以降に報告されたMSCの製造法についてまとめた。これらの製造法について結城ら⁵⁾らは、A.熱分解法、B.賦活法、C.被覆法、D.蒸着法、E.熱収縮法の5つに分類した。Table 0.1中で、結城らの分類に当てはまる場合には、それを記号で示した。大部分は結城らの分類のいずれか、あるいはこれらの組合せであることがわかる。



- | | | |
|-----------------------|----------------------------|--------------------------|
| 1. Nitrogen | 8. Benzene | 15. Cyclohexane |
| 2. Methylene chloride | 9. Tetrahydrofuran | 16. Decalin |
| 3. n-Butane | 10. Naphthalene | 17. Cyclohexylamine |
| 4. n-Pentane | 11. 1-Methyl naphthalene | 18. t-Butanol |
| 5. n-Heptane | 12. 1,3,5-trimethylbenzene | 19. iso-Octane |
| 6. iso-Pentane | 13. Cumene | 20. Carbon tetrachloride |
| 7. Chloroform | 14. Tetralin | 21. Water |

Table 0.1 1980年以降に提出されたMSCの主な製造法

原 料	製 造 法	分 類 ¹⁾	引用文献
大谷ら	細孔径5Aの炭素質吸着剤		特開昭56-130226
Jüentgenら	れき青炭	D	Fuel, 60 , 817(1981)
結城ら	サランチャー、塩酸処理物	C	特開昭57-42514
大藪ら	不融炭素繊維	B	特開昭57-129816
結城ら	微粉状石炭、石炭チャー	C	特開昭57-175714, 燃協誌, 60 , 859(1981)
大橋ら	やし殻粉末	C	特開昭59-45914
結城ら	非粘結炭炭化物	C	特開昭59-230637
結城ら	非粘結炭炭化物	C	特開昭59-230638
渡辺ら	PVF成型体	A, B	化工論文集, 10 , 574 (1984), 11 , 481 (1985)
結城ら	細孔径約6Aの炭素系吸着剤	C	特開昭60-7938
小坂ら	ピッチ繊維	A	特開昭60-227832
丸茂ら	合成樹脂複合体	A, B	特開昭61-6108
井田ら	石炭	C	特開昭61-68312
柏瀬ら	やし殻、石炭、木炭	C	特開昭61-191510
井田ら	木材片チャー粉末	C	特開昭61-251507
小松ら	石炭液化残渣	A	特開昭61-268353
笠岡ら	フェノール樹脂系繊維	B, D	日化, 1987, 990
丸茂	合成樹脂複合体 (PVA+PF+メラミン)	A, B	特開昭62-59510
山辺ら	樹脂		特開昭62-108722
中野ら	CMS前駆物質	C	化学工學論文集, 15 , 489(1989)

*) A: 熱分解法 B: 賦活法 C: 被覆法 D: 蒸着法 E: 熱収縮法

熱分解法(A)によるMSCの製造の例としては、Emmett²⁾のMSCが挙げられる。他に、Daceyら⁶⁾がポリ塩化ビニリデンを炭化してネオペンタンと α -ピネンに対して分子ふるい作用を示すMSCを製造した例がある。賦活法(B)によるMSCの製造法の例はMetcalfeら⁷⁾が、石炭炭化物を二酸化炭素(90%)と一酸化炭素(10%)の混合ガスにより賦活して6Åで分子ふるい作用をしめすMSCを製造した例がある。Walkerら⁸⁾は活性炭にフルフルアルコールを含浸して炭化し、フルフルアルコールの熱分解により生成する炭素により細孔壁を被覆して細孔径4~6ÅのMSCを製造した。これは、被覆法(C)の例にあたる。そして、Müntznerら⁹⁾、600~900℃に加熱したコークス、活性炭をエチレン、ベンゼンを含むガスで1~60分処理して、空気分離に適したMSCを製造した。これは、エチレン、ベンゼンから生成した炭素を細孔壁に蒸着する蒸着法(D)である。Walkerらは¹⁰⁾、ポリ塩化ビニリデンの炭化物を1400℃で熱処理して、熱収縮法(E)によって6Åで分子ふるい効果を示すMSCを製造した。

しかし、これら以外の方法もいくつか見られる。たとえば、小坂ら¹¹⁾は、酸素雰囲気中で不融化したピッチ繊維を690℃の低温で熱処理することにより空気分離に適したMSCを製造した。この細孔は酸素が含酸素ガスとして脱離することによって生成する。ピッチ繊維は均一な構造を有していることから、非常にシャープな細孔径分布を有するMSCが製造できると考えられる。山辺ら¹²⁾は、MSCの原料溶液に有機金属を高分散させておいてから固化、炭化した後に酸によりこの金属粒子を取り除き、細孔径3Å程度の細孔を生成した。以上のようにA~Eの方法の概念をまとめるとFig.0.3のように整理できる。すなわち、熱分解によって希望する細孔分布になればよいが、希望する細孔分布でない場合には、賦活によって細孔径を広げたり、被覆、蒸着、熱収縮によって細孔径を小さくして希望する細孔分布にするという方法でMSCを製造している。

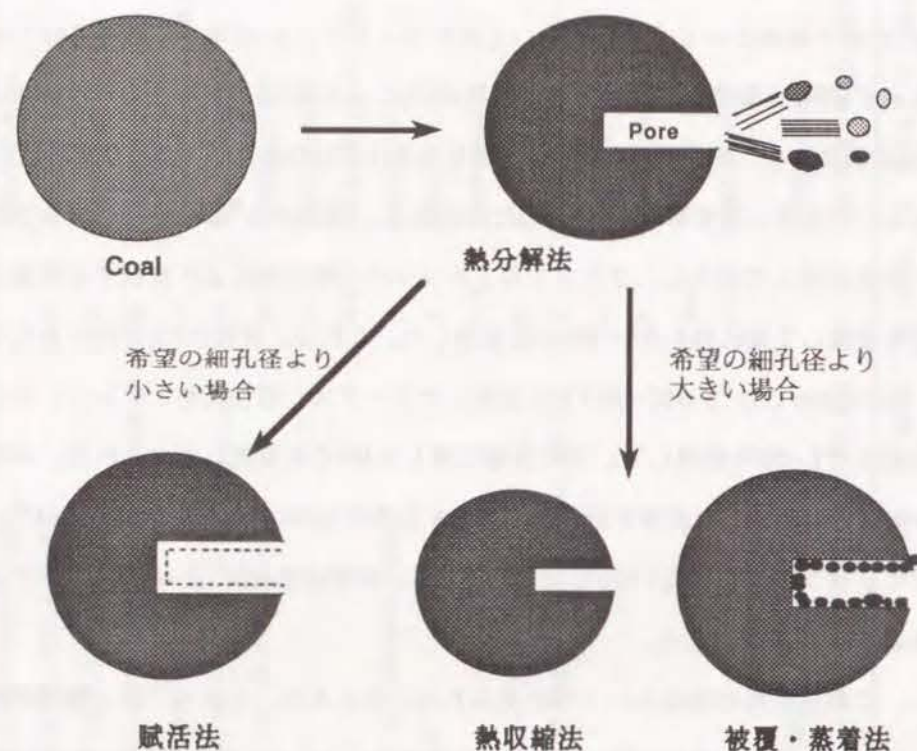


Fig.0.3 既往のMSC製造法の概念

MSCはその吸着特性を生かした種々の工業的な応用例が挙げられる。MSCは微量成分の除去に優れており、日光臭、異臭の除去、古酒の再生などに用いられている。そして、吸着選択性の特性を生かして成熟ホルモン(エチレン)を除去し、芳香成分は保つ果実の鮮度保持に用いられる。また、メンソールを残し、タール分のみ除去するタバコフィルターにも用いられる。他にも多くの応用例があるが、その中でも今後、最も期待される応用例はMSCを用いたガス分離であろうと思われる。

MSCを用いたガス分離は、沸点の差を利用した深冷分離法や蒸留法と比べてエネルギー効率に優れ、沸点の差が小さなガスの分離も可能であると考えられる。MSCを用いたガス分離の例としては、圧力スイング吸着(PSA: **P**ressure **S**wing **A**dsorption)による空

気からの窒素製造やコークス炉ガスからの水素の回収などがある。今後、沸点の近接した炭化水素ガスの分離、バイオガス、天然ガスにおけるメタンと二酸化炭素の分離などに適したMSCの開発が望まれる。

吸着分離への応用の他に、触媒担体として用いることにより選択性を示す触媒の製造が考えられるが、報告されている例は非常に少ない¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾。今後の発展が望まれる応用例である。

2. コークスの製造に関する既往の研究

鉄鋼生産において欠くことのできないコークスは、粘結性を有する石炭を原料として、室炉式コークス炉によって製造されている。室炉式コークス炉は、数十から百門程度の蓄熱室と炭化室の組み合わせからなっている。炭化室に装入された石炭は、炭化室の両側からの伝熱により15~20時間かけて約1000℃まで加熱される。その後、押し出し機によって炭化室より押し出され、水冷されてコークス塊が得られる。現在の室炉式のコークス製造法は1835年に始まって以来、約160年にわたって改良され成熟した方法である。

しかし、室炉式コークス炉は、バッチ式であり生産変動に対して柔軟性がなく、作業環境が高温であり、粉塵、煤塵などが多く劣悪である。さらに、もっと大きな問題点として粘結性を有する石炭が主原料であることである。粘結炭は、可採炭量のうちの約20%に過ぎず、高炉用コークスとしての高品位なものはその約15%でしかない。そのため、非粘結炭を主原料とした高炉用コークス製造法の開発が望まれている。その1つの方法として、炉へ装入する前に石炭を処理する石炭事前処理技術がある¹⁶⁾(Table 0.2)。しかし、これによっても非粘結炭の使用比率は20%程度が限界である¹⁷⁾。近年、生産性、作業環境、原料炭の問題を解決する方法として、クローズドシステムでコークスの連続製造が可能な成型コークス法が期待されており、Fig.0.4、Table 0.3にまとめたように世界各地でその研究開発が行われている¹⁶⁾。

Table 0.2 石炭事前処理技術の比較

プロセス	内容	非・微粘炭代替割合	生産性	建設費
分級粉砕法	石炭組織中のイナート成分の多い石炭を選択的に粉砕することにより乾留中に溶融しやすい成分でイナート成分を包み込む。	5-10%	現行法と同じ	0.1
乾炭装入法	石炭を乾燥して、石炭粒子の充填密度を増加させる。これにより、粒子間隔が狭くなり、乾留過程での石炭粒子の結合が促進される。	5%	10%向上	0.15
成形炭配合法	粉炭にまで成形炭(ブリケット炭)を装入し、充填密度を増加させる。	10%程度	現行法と同じ	0.5
予熱炭配合法	石炭を150-250℃に予熱して装入する。これによって充填密度が増加する。また、予熱のために乾留過程での昇温・バターンが変化し、軟化溶融状態が改善される	10-20%	35%向上	1.0

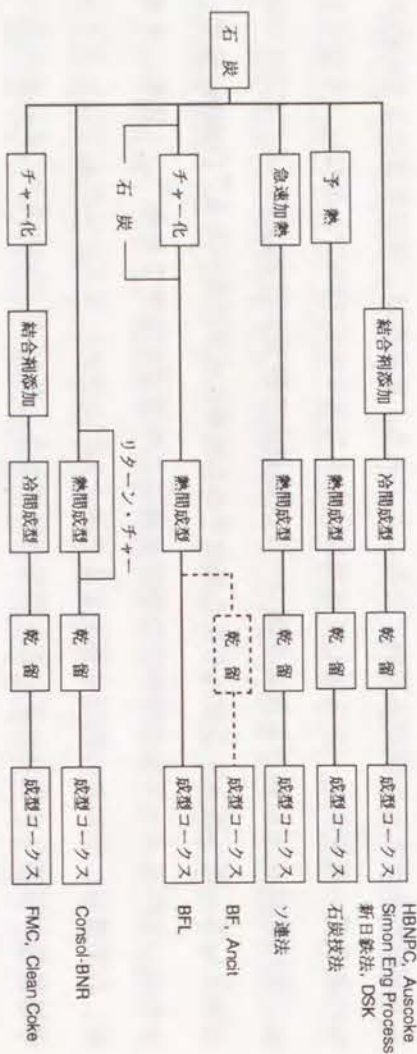


Fig.0.4 成型コークスの概要

Table 0.3 成型コークス法の比較

プロセス	建設場所	設計能力	操業期間	プロセスの原理	副産物	適する炭種	環境保護	投資コスト
Ancit	Alsldof (ドイツ)	240t/day	1967~	flash reactor による char の製造, hot char と予熱された binder coal の mixing, 熱間成型, 独立した炉による硬化	主として貧ガス	binder coal はコークス用炭, inert coal はLVが良いがHVでも可能	+	+
Auscoke	Pt. Kembla (オーストラリア)	100t/day	1971~1975	石炭とバインダーの冷間成型, sandbed と shaft 炉による二段乾留	貧ガス 富ガス	L/M volatile L/M caking properties	+	+
BFL	Bottrop (ドイツ) Scunthorpe (イギリス)	300t/day 600t/day	1974~1978 1978~	char 化した非粘結炭と予熱した粘結炭の熱間成型, thermal after-treatment (600℃)	タール オイル 富ガス	binder coal はMV粘結炭, char 用 coal はH またはLV 一般炭	+	+
Consol-BNR	Baltimore (アメリカ)	450t/day	1974~1977	流動層による低温char化, char と予熱した粘結炭の熱間ペレット化, shaft 炉での乾留	貧ガス タール 油	~50% : M/HV粘結炭 ~50% : 一般炭	+	+
DSK	大阪 和歌山	130t/day 30t/day	1971~ 1975~1976	冷間成型, 垂直または低部傾斜炉での乾留 通常の冷却	室炉法と類似	L~HV炭の配合炭, コークス用炭と一般炭	0	-
FMC	Kemmerer (アメリカ)	250t/day	1961~	複数の流動層での低温char化, 冷間成型, 水平炉での curing, shaft 炉での乾留	貧ガス タール	HV一般炭	+	-
Giprokoks (Sapozhnikov)	Kharkov (CIS)	300t/day	1966~	流動層による石炭の予熱, プラスチック状態での熱間成型, shaft 炉による連続乾留	室炉法と類似	HVの一般炭または弱粘結炭	+	-
HBNPC	Douai (フランス)	170t/day	1972~	冷間成型, 堅型炉による連続乾留	中カロリーガス	LV一般炭(HVIは低揮発分化すれば使用可能)	+	+

日本では、戦後の復興期に建設されたコークス炉が近い将来にその寿命を迎え、高炉が必要とされるコークスの供給ができなくなるといわれている(Fig.0.5)。そのために、コークスを必要としない製鉄法として、微粉炭吹き込みや溶融還元法などの方法が研究されているが、実用化までにはまだ解決されるべき問題があり、当面コークス-高炉法が製鉄法の主流であると考えられている。そこで、先に述べた生産性、作業環境、原料炭の問題を解決した新しいコークスの製造法の開発が急務とされている。

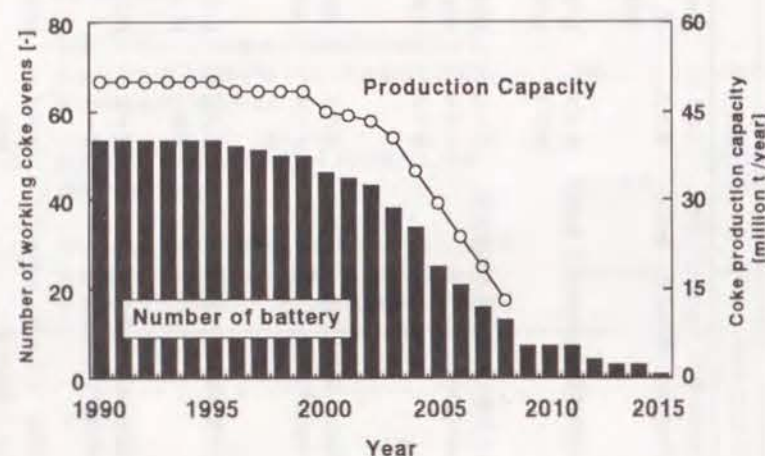


Fig.0.5 今後のコークス供給量とコークス炉の基数の予測¹⁷⁾

3. 本研究の内容と目的

本論文は、第I編では分子ふるい炭素(MSC)の新しい製造法の開発とその応用について述べ、第II編では新しいコークス製造法の開発について述べる。

第1章では、石炭をピッチで改質して炭化するという新しい方法によりMSCの製造を試みた。改質剤によって炭化挙動がどのように変化するかを熱天秤、X線回折装置によって検討した。また、炭化温度、保持時間、改質剤との混合比、原料の石炭を変えることにより細孔分布がどのように変化するかを検討した。

第2章では、ピッチ、アントラセンなどの有機物を含むフェノール樹脂を生成させ、これを炭化することによってMSCの製造を試みた。有機物の添加により、炭化挙動、細

孔分布がどのように変化するかについて検討した。

第3章では、MSCのガス分離操作への適用について検討した。(1)プロピレンとプロパン、(2)1-ブテンとイソブチレン、(3)二酸化炭素とメタンの分離について、各々の吸着等温線を測定することによって、吸着量の差による分離の可能性について検討した。また、(3)二酸化炭素とメタンについては拡散速度を測定して、拡散速度の差による分離の可能性について検討した。そして、分離性能とMSCの細孔構造との関係について考察した。

第4章では、種々の細孔構造を有するMSCと活性炭にニッケルを担持した触媒を調製し、それをメタノール分解反応に用いて生成物の分布を調べた。細孔構造が生成物分布に及ぼす影響について検討し、選択性を示す原因について考察した。

第5章では、あらかじめ温度を設定しておいた電気炉の中へ反応管を降下させて石炭を急速に昇温してコークスを連続的に製造する模擬移動層を用いてコークスの製造を行った。コークスの性能は、強度と二酸化炭素との反応性によって評価した。昇温速度、炭種によりコークスの性能がどのように影響されるかについて検討した。

第6章では、微粘結炭だけでコークスを製造することを目的に、昇温過程で石炭に荷重を負荷することによりコークスを製造することを試みた。コークスの性能は、強度と二酸化炭素との反応性により評価した。コークスの性能に及ぼす炭種、昇温速度、負荷荷重の影響について検討した。また、荷重を負荷する温度域についても検討した。

【参考文献】

- 1) 江口良友、石油学会誌、**13**, 105 (1970)
- 2) P.H.Emmett, *Chem.Rev.*, **43**, 69 (1948)
- 3) 江口良友、糸賀 清、化学工学、**35**, 1306 (1971)
- 4) K.Kawazoe, *J.Chem.Eng.Japan*, **7**, 158 (1978)
- 5) 結城伸治、北川 浩、公害資源研究所報告、第23号 (1982)
- 6) J.R.Dacey and D.G.Thomas, *Trans.Farad.Soc.*, **50**, 740 (1954)
- 7) J.E.Metcalf, III, M.Kawahata and P.L.Walker, Jr., *Fuel*, **42**, 233 (1963)
- 8) T.G.Lamond, J.E.Metcalf, III and P.L.Walker, Jr., *Carbon*, **3**, 59 (1965)
- 9) H.Muntzner, 特許公報 昭56-130226 (1977)
- 10) P.L.Walker, Jr., T.G.Lamond and J.E.Metcalf, III, *Proc. 2nd. conf. Ind. Carbon and Graphite*, p7 (1966)
- 11) 小坂 淳、特開昭60-227832
- 12) 山辺 潔、特開昭62-108722
- 13) D.L.Trimm and B.J.Cooper, *J.Chem.Soc.D*, **8**, 477 (1970)
- 14) J.L.Schmitt, Jr. and P.L.Walker, Jr., *Carbon*, **10**, 87 (1972)
- 15) C.Moreno-Castilla, O.P.Mahajan, P.L.Walker, Jr., H.J.Jung and M.A.Vannice, *Carbon*, **18**, 271 (1980)
- 16) 改訂 炭素材料入門 炭素材料学会
- 17) 野崎 努、燃協誌、**70**, 159 (1991)

第I編 分子ふるい炭素(MSC)の製造とその応用

第1章 ピッチで改質した石炭からの分子ふるい炭素(MSC)の製造

1.1 緒言

分子ふるい炭素(MSC:Molecular Sieving Carbon)は数オングストローム程度の均一な細孔径を有する新しいタイプの活性炭である。均一な細孔径であることから、MSCは吸着する分子の大きさ、形状に基づく吸着選択性を有する。この特性を利用してMSCは、PSA(Pressure Swing Adsorption)法などによるガス分離操作に広く用いられている。

MSCの製造は、Emmett¹⁾が1948年に塩化ビニリデンの炭化物が分子ふるい作用を有することを発見したことに始まると言われている。日本では、武田薬品工業のMSC 5Aが最初であり、その後、このMSCの応用、吸着特性についての報告²⁾³⁾がなされている。また、このころよりMSCの製造法に関する研究も活発に行われるようになってきた。MSCの製造法は次の5つに分類できる。

A.熱分解法¹⁾⁴⁾

サラシや塩化ビニリデン樹脂を適当な条件で熱分解する方法。

B.賦活法⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾

石炭や樹脂の炭化物を厳密な条件下で低度に賦活する方法。

C.被覆法⁹⁾¹⁰⁾

活性炭や炭化物にピッチや樹脂を加えて熱処理し、熱分解炭素により細孔径を被覆して細孔径を縮小させる方法。

D.蒸着法¹¹⁾¹²⁾

ベンゼンなどの炭化水素ガスを含む気流中で活性炭を熱処理して、炭化水素ガスの分解により析出する炭素により細孔径を縮小させる方法。

E. 熱収縮法¹³⁾

石炭や樹脂の炭化物、活性炭などを1000℃以上の高温で処理して熱収縮により細孔径を縮小させる方法。

上記の方法のうちAの方法を除いた他の方法は、出発原料を炭化して生成した細孔を少し変化させる方法である。しかし、オングストロームの精度で細孔を制御するには、非常に微妙な調整が必要となり、Aの方法のように炭化のみで希望する細孔にすることが望ましい。ところが、炭化物の細孔構造は、ほぼ、炭化温度と出発原料により決定されるので、希望する細孔分布を有する炭化物を製造するためには数多くの出発原料の中から適したものを選ばなければならず、非常に困難である。

この章では、MSCの新しい製造方法について述べる。ここで提案する製造方法が先に述べた既往の製造方法と異なる点は、数種類の有機物を石炭に添加することにより、出発原料である石炭の特性を変化させようとする点である。例えば、溶解性を示さない石炭を溶剤と混合し、400℃まで加熱すると石炭の一部が溶解することが知られている¹⁴⁾。

このことは、その温度で石炭と溶剤の間に相互作用があり、石炭が溶剤により改質されたことを意味する。有機物によって改質された石炭の炭化挙動は変化し、その結果、炭化物の細孔構造が変化することが考えられる。この方法によると、改質剤、石炭の組み合わせを変えることにより細孔構造を広い範囲で変化させることが可能である。

1.2 実験

1.2.1 MSCの製造法

MSCの製造に用いた石炭は、インドネシア産のBaiduri炭(BC)とオーストラリア産のMorwell炭(MC)の2種類である。これらの石炭の各分析値をTable 1.1に示した。改質剤には石炭系ピッチM(軟化点80℃、トルエン不溶分13.3wt%、キノリン不溶分2.5wt%)を用いた。

Table 1.1 Analyses of coals used

Coal		Proximate analysis (wt%, dry base)			Ultimate analysis (wt%, d.a.f.)				
		FC	VM	Ash	C	H	N	S	O(diff)
Baiduri	BC	48.6	49.7	1.7	72.3	4.7	1.4	1.7	19.9
Morwell	MC	48.2	50.3	1.5	67.1	4.9	0.6	0.3	27.1

MSCの製造法のフローをFig.1.1に示す。まず、石炭をボールミルを用いて平均粒径が10μm以下になるまで微粉碎する。微粉碎された石炭を95℃に温度制御されたオイルバス中でピッチと混合した。その混合物にフェノール、ホルムアルデヒドと触媒としてアンモニアを加えた。各々の混合比はフェノール25mlに対してホルムアルデヒド20ml、アンモニア2mlである。これを95℃で5時間放置してフェノール樹脂(PF)の生成による固化をおこなった。石炭、ピッチ、フェノール樹脂の混合比はTable 1.2にまとめた。フェノール樹脂の量はフェノールが完全に重合してフェノール樹脂を生成すると仮定して計算した。フェノール樹脂の生成により固化したものを粉碎して炭化した。炭化は、Fig.1.2に示した流動層型の炭化装置により窒素雰囲気で行った。炭化条件は粒径0.9~1.1mmの試料約13gを石英製の反応管(内径38mm)に充填して、昇温速度10℃/minで炭化最終温度 T_F まで昇温した。炭化最終温度 T_F は400~1000℃の範囲で変化させた。 T_F まで昇温した後、その温度で15分間保持して、その後、室温まで冷却してMSCを製造した。なお一部の試料については、保持時間 t_H の影響について検討するために5分間、30分間、60分間保持した。

また、比較のためにバイドリー炭、モーエル炭、フェノール樹脂及び、石炭とフェノール樹脂の混合物の炭化も行った。

今後、炭化原料の名称は原料に用いた石炭-フェノール樹脂-改質剤、石炭-フェノール樹脂の略号で表し、その後ろに炭化温度 T_F を加えて表すことにする。必要な場合には石炭、フェノール樹脂、改質剤の混合比を最後に()内に示す。例えば、バイドリー炭を

原料として、ピッチMを20wt%混合して900℃で炭化して製造した炭化物はBC-PF-M-90
0(42-38-20)と表される。

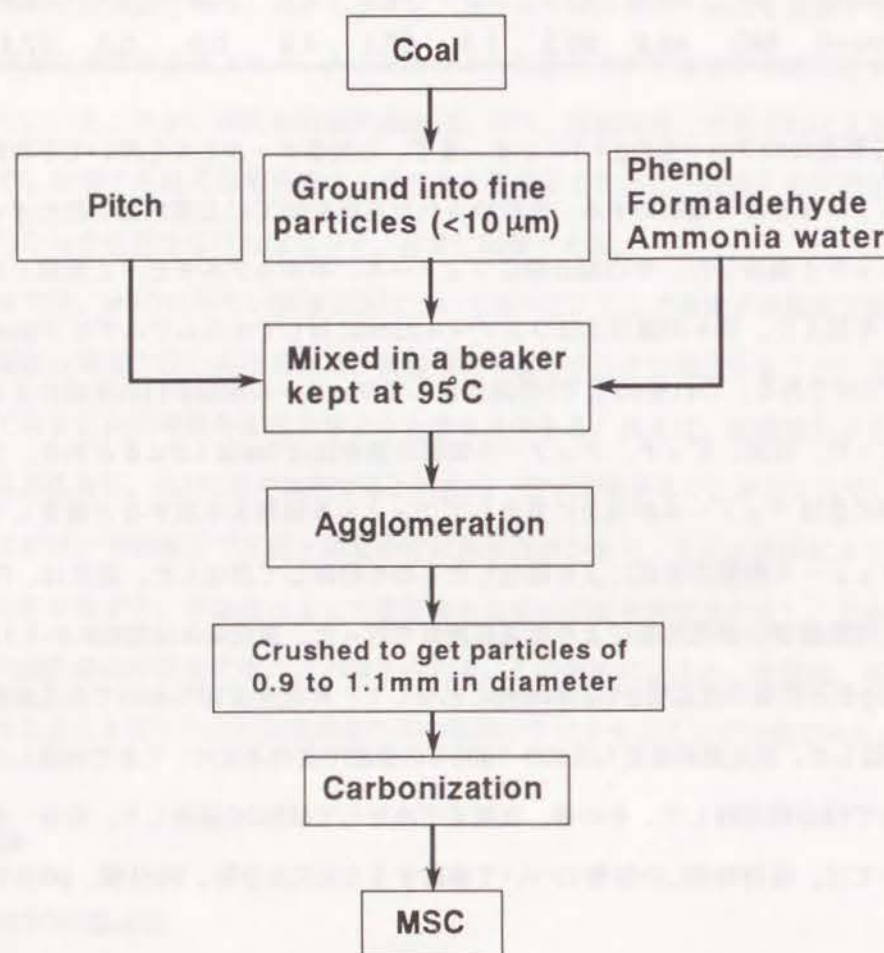


Fig.1.1 MSC製造フロー

Table 1.2 Mixing ratio of coal, PF-resin and pitch to prepare modified coal (wt%)

Coal	PF-resin	Pitch
62	38	0
52	38	10
42	38	20
32	38	30
22	38	40
52.5	47.5	0
34	50	16

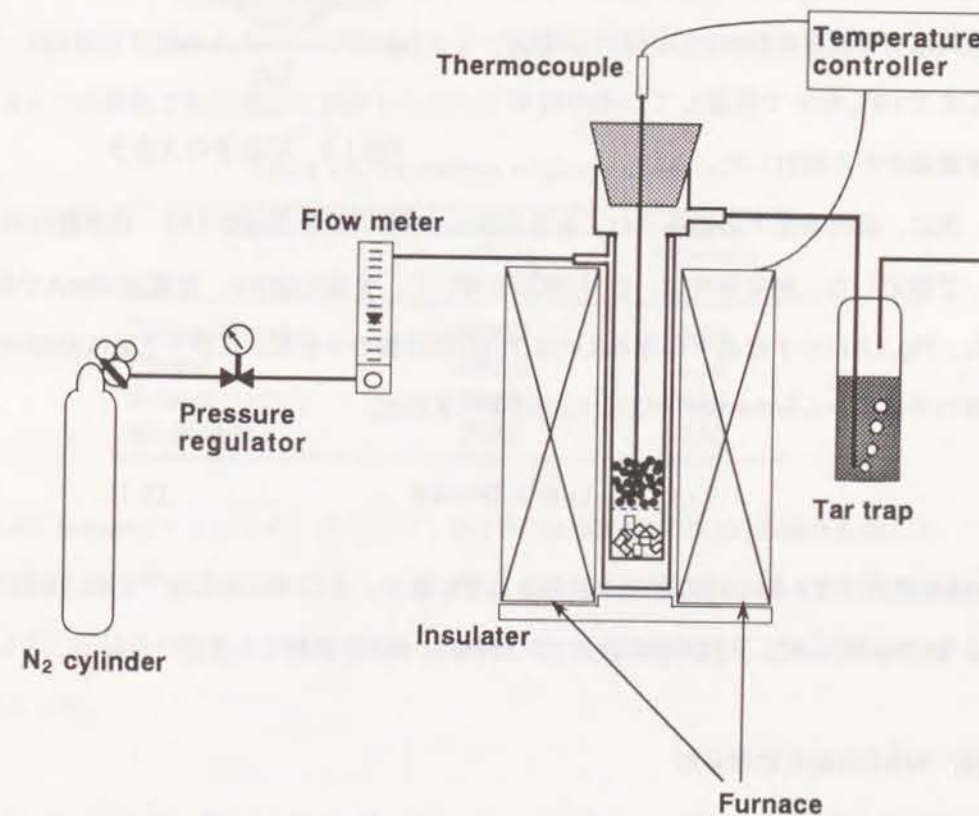


Fig.1.2 炭化装置

1.2.2 MSCのキャラクタリゼーション

(1) 走査型電子顕微鏡(SEM)によるMSCの観察

改質剤の添加によりMSCの表面の様子がどのように変化したかを観察するために走査型電子顕微鏡(S-510 日立製作所)を用いて観察した。

(2) 改質剤による炭化挙動の変化

改質剤の添加により炭化挙動がどのように変化するかをまず、熱天秤(TGA-50 島津製作所)を用いて、50cc/minの窒素気流中で試料約15mgを室温から1000℃まで10℃/minで昇温して、その時の重量減少から検討した。

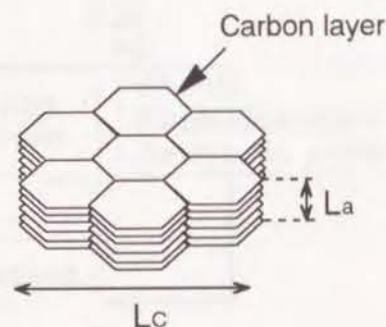


Fig.1.3 結晶子の大きさ

次に、炭化過程中的結晶子の大きさの変化をX線回折装置(XD-610 島津製作所)を用いて測定した。測定条件は、管球はCuを用いて、管電圧30KV、管電流30mAで測定した。Fig.1.3に示す結晶子の厚み(Lc)は(10)の回折線の半値幅、広がり(La)は(002)の回折線の半値幅からScherrerの式(式(1.1))により求めた。

$$L = K \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta \quad (1.1)$$

Kは形状因子で1.84~0.9の数値が提案されているが、ここでは学振法¹⁵⁾で用いられているようにK=1とした。 λ はX線の波長で0.154nm、Bは半値幅である。

(3) MSCの細孔容積分布

MSCの細孔容積分布は、まず分子径の異なる4種類のガス(二酸化炭素、エタン、ブタン、イソブタン)の吸着等温線を測定した。Table 1.3にそれぞれのガスの分子径、飽和

蒸気圧をまとめた。吸着等温線は、定容系の自動吸着量測定装置(BELSORP 28 日本ベル)を用いて吸着温度25℃で測定した。吸着等温線の測定前には試料を200℃で2時間真空脱気処理を行った。次に、得られたデータをDubinin-Astakhov式¹⁶⁾(式(1.2)(1.3))で相関して、極限吸着容積 W_0 を求めた。そして、この W_0 が吸着した分子の分子径以上の細孔容積を表すとして細孔容積分布を求めた。

$$W = W_0 \exp[-(A/E)^n] \quad (1.2)$$

$$A = RT \ln(P_s/P) \quad (1.3)$$

Wは平衡圧Pの時の被吸着分子の占有する細孔容積、 W_0 は極限吸着容積、AはPolanyiの吸着ポテンシャル¹⁷⁾で平衡圧Pと飽和蒸気圧 P_s と吸着温度Tの関数で、式(1.3)のように表される。Eは吸着特性エネルギーで被吸着分子と吸着分子との相互作用を表している。nは、1~6までの整数で細孔構造に関連したパラメータである。

Table 1.3 Properties of gases used

Gas	Saturated vapor pressure (25°C)(mmHg)	Minimum dimension (nm)
Carbon dioxide	48200	0.33
Ethane	32600	0.40
Butane	1825	0.43
iso-Butane	2630	0.50

Fig.1.4にDubininプロットの一例として、BC-PF-M-600(42-38-20)の場合を示した。Fig.1.4に示したように、nの値を2とした場合が、最もよい直線関係が得られた。他の場合もn=2とした場合が最もよい直線関係が得られたので、以降n=2として極限吸着容積 W_0 を計算した。

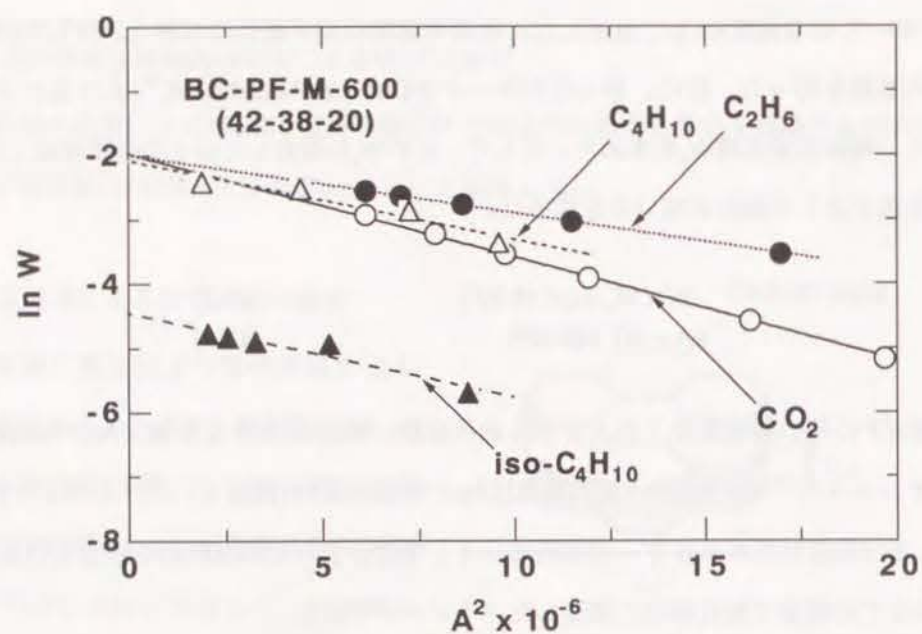


Fig.1.4 $n=2$ とした時のBC-PF-M-600(42-38-20)に対する Dubininプロットの例

1.3 結果と考察

1.3.1 SEMによる炭化物の観察

Fig.1.5(a)~1.5(c)にBC-900、BC-PF-900(52.5-47.5)、BC-PF-M-900(42-38-20)のSEM写真を示した。Fig.1.5(a)と1.5(b)に示すように、BC-900、BC-PF-900では1つ1つの粒子がはっきりと区別できる。しかし、BC-PF-900でフェノール樹脂由来の炭化物の部分とパイドリカー炭由来の炭化物の部分の区別はできない。BC-PF-M-900はFig.1.5(c)に示すように今までの場合と異なり、一部が炭化過程で溶けた様子が見られる。このことから、石炭、フェノール樹脂、ピッチの間には炭化過程で強い相互作用があることが明らかである。このために、炭化によって生成する細孔構造にも影響を及ぼすと考えられる。

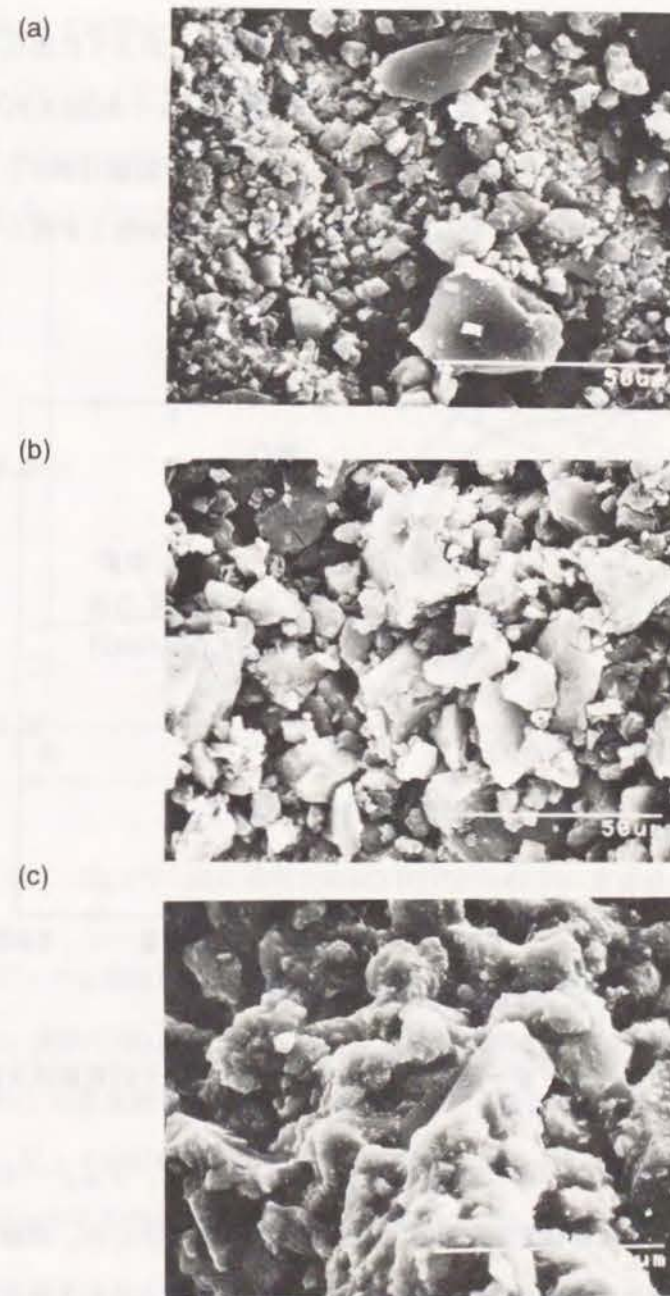


Fig.1.5 (a)BC-900、(b)BC-PF-900(57.5-42.5)、(c)BC-PF-M-900(42-38-20)のSEM写真

1.3.2 炭化過程での重量減少

まず始めに、石炭に改質剤を混合することにより炭化挙動がどのように変化するかに
ついて検討した。Fig.1.6にバイドリー炭、フェノール樹脂、ピッチ(M)のそれぞれ単味
の熱重量減少曲線(TG曲線)を示した。バイドリー炭、フェノール樹脂は900℃でそれぞ
れ、約40、50wt%の炭化物となるのに対し、ピッチはわずか約25wt%しか残らない。こ
のように、それぞれのTG曲線は大きく異なっていることがわかる。

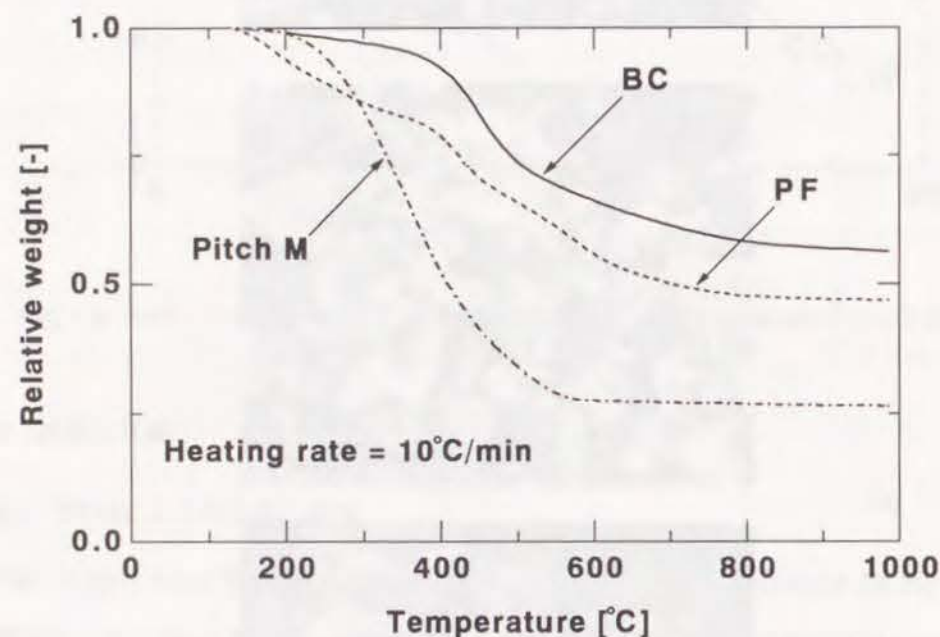


Fig.1.6 炭化過程でのバイドリー炭、フェノール樹脂、ピッチの重量減少曲線

Fig.1.7には、BC-PF(52.5-47.5)のTG曲線(実線)とバイドリー炭、フェノール樹脂が相
互作用なしに単独に炭化すると仮定して計算したTG曲線(破線)を示した。実験値と計算
値とは、炭化過程の初期から大きく差が見られ、実験値は計算値よりも大きな重量減少
を示している。このことから、MSCの製造過程でバイドリー炭とフェノールとホルムア
ルデヒドを混合した時、あるいは炭化過程において、バイドリー炭とフェノールあるい

はフェノール樹脂との間に相互作用があることが明らかとなった。Fig.1.5(b)に示したよ
うにSEMによる観察からは明らかではなかったが、BC-PFの重量減少の測定からフェノ
ールあるいはフェノール樹脂が改質剤としてはたらいっていることがわかった。

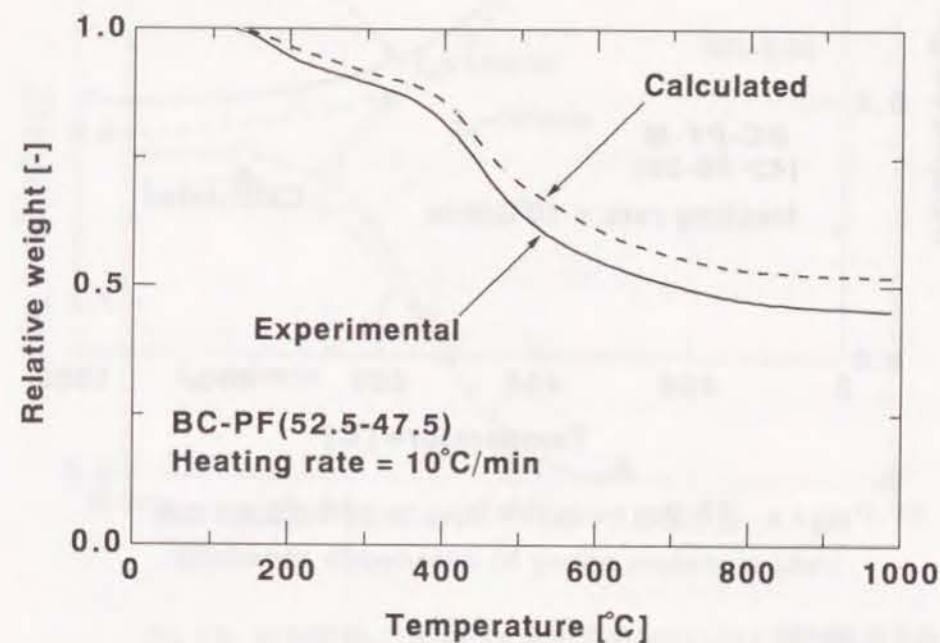


Fig.1.7 炭化過程でのBC-PF(52.5-47.5)の重量減少曲線

次に、ピッチを添加した場合(BC-PF-M(42-38-20))のTG曲線の実験値と計算値をFig.1.
8に示した。実験で得られた900℃における重量減少は、それぞれが単独で炭化すると仮
定して計算した重量減少よりも5wt%程度小さいことがわかる。つまり、石炭、フェノ
ール樹脂、ピッチが炭化過程で相互作用を及ぼして炭化していることがわかる。このこ
とから、ピッチも石炭の改質剤としてはたらいっていることが明らかとなった。

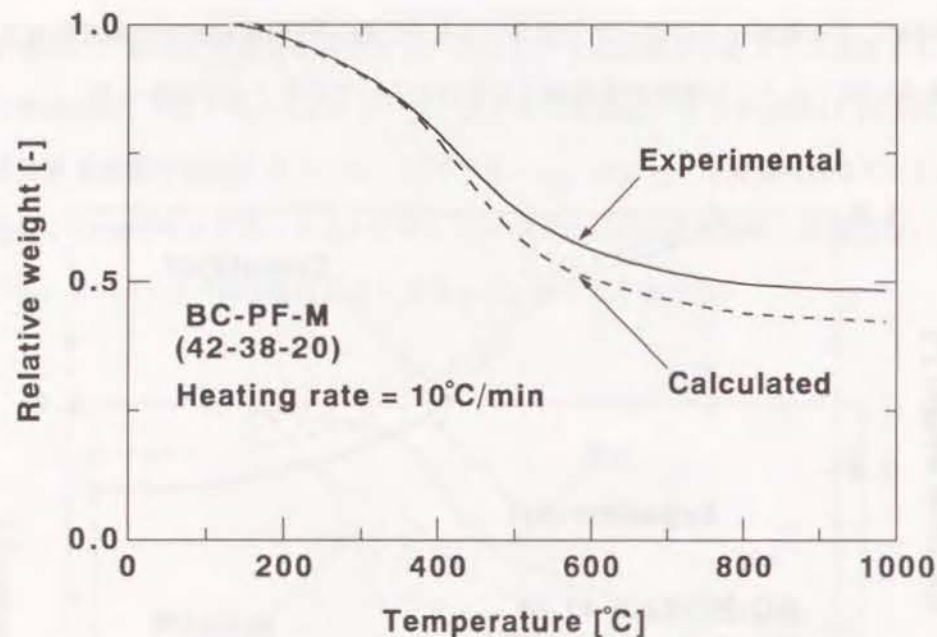


Fig.1.8 炭化過程でのBC-PF-M(42-38-20)の重量減少曲線

1.3.3 細孔容積分布

SEMの観察、炭化過程中的重量減少の測定の結果から、石炭はフェノール樹脂、ピッチにより改質されたことが示された。つまり、このように石炭を改質することにより石炭単味の場合と比較して炭化挙動が大きく変わった。そこで、次に、改質した石炭の炭化物の細孔容積分布が、それぞれ単味から得られた炭化物の細孔容積分布と比較してどのように変化したかについて検討した。

(1) バイドリー炭、フェノール樹脂の炭化物の細孔容積分布

まず、始めにバイドリー炭、フェノール樹脂の炭化過程中的細孔容積分布の変化について検討した。炭化条件は、最終温度 T_F まで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した後、その温度で t_H の間保持した。しかし、Fig.1.9に示すようにバイドリー炭の細孔容積分布に及ぼ

す t_H の影響はほとんどなかったもので、 $t_H=15\text{min}$ として T_F の及ぼす影響について詳細に検討した。

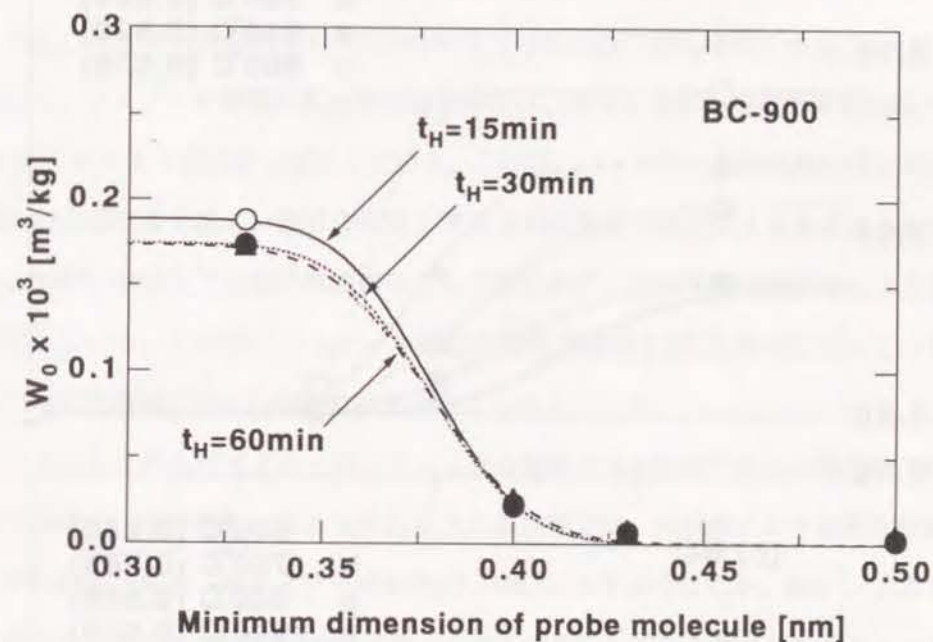


Fig.1.9 保持時間 t_H がBC-900の細孔容積分布に及ぼす影響

バイドリー炭の $400\sim 1000^\circ\text{C}$ での炭化物の細孔容積分布をFig.1.10(a)(b)に示した。細孔容積分布のグラフの縦軸は通常、炭化物1kgあたりの細孔容積 W_0 で表すが、ここでは細孔容積の発達の様子がわかりやすいように、出発原料1kgあたりの細孔容積としている。つまり、収率を Y とすると $W_0 \times Y$ がここでの縦軸となる。炭化物1kgあたりの数値への変換のために、図中に各 T_F に対する収率 Y を()内に示した。

バイドリー炭炭化物の全細孔容積は 600°C までは炭化温度の上昇に伴い大きくなっている。これは、炭化の進行による揮発分の生成により、新しく細孔が形成されたり、閉塞されていた細孔が開口されるためである。 $600^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ までは、Fig.1.6に示すように重量減少も少なく、揮発分の生成による細孔容積の変化はほとんどないが、 0.4nm 以上

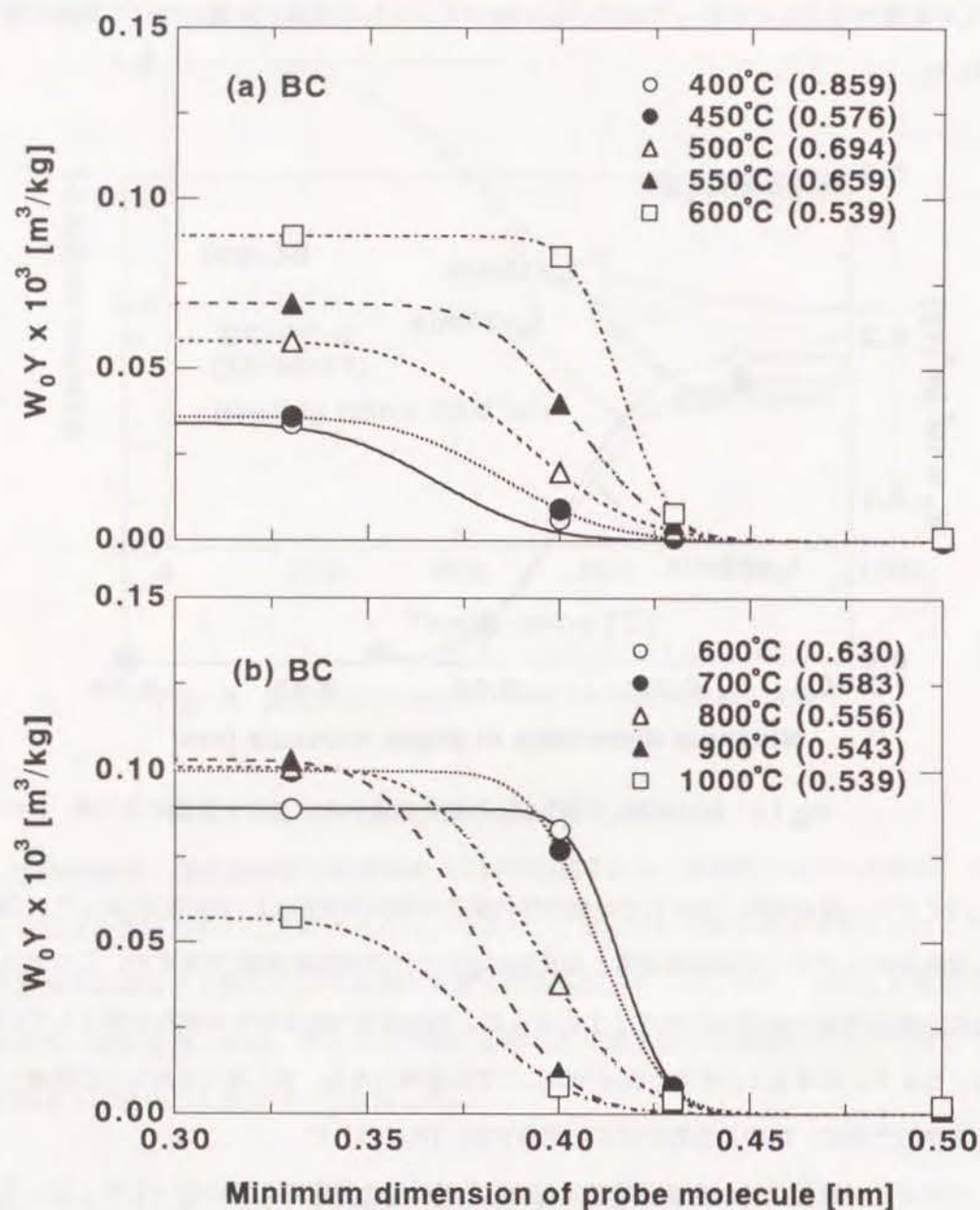


Fig.1.10 炭化最終温度 T_F がBCの細孔容積分布に及ぼす影響
(a) $T_F=400\sim600^\circ\text{C}$ 、(b) $T_F=600\sim1000^\circ\text{C}$

の細孔径の容積が炭化温度の上昇にともない減少していることがわかる。これは、熱収縮により細孔の入口付近が小さくなっているためだと考えられる。そして、1000°Cではさらに熱収縮が進行し、全細孔容積も小さくなっている。

次に、フェノール樹脂の400°C~1000°Cでの炭化物の細孔容積分布をFig.1.11(a)(b)に示した。フェノール樹脂の炭化物の細孔構造は、400°C~600°Cの炭化温度範囲ではFig.1.11(a)に示すように大きく変化している。これは、パイドリー炭炭化物の時と同様に、揮発分の生成による新しい細孔の生成と閉塞された細孔の開口によると考えられる。しかし、600°C~900°Cでは細孔構造はほとんど変化せず、1000°Cでは熱収縮によりわずかに変化している。これは、フェノール樹脂の構造が強固な3次元構造になっているために炭化物の熱収縮が妨げられたためだと考えられる。

以上のことからパイドリー炭、フェノール樹脂ともに600°C付近の温度域で新たな細孔の発達は、ほぼ終わっておりそれ以上の温度域では、熱収縮により細孔が収縮することがわかる。また、パイドリー炭はFig.1.10(b)に示すように T_F が、600°C~700°C付近では細孔のほとんどが0.4~0.43nmの均一な細孔径を有していることがわかる。一方、フェノール樹脂はパイドリー炭に比べてブロードな細孔分布となっている。BC-600は CO_2 と $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ に対して分子ふるい性を示すと考えられる。しかし、パイドリー炭単味から $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ と $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ に対して分子ふるい性を示すMSCは製造できない。というのは炭化物の細孔構造はここに示したように、ほぼ炭化温度 T_F により決定されるためである。つまり、希望する細孔構造を得ようとするならば、炭化物が希望する細孔構造となる出発原料を探さなければならないということである。本研究では、出発原料を探索する代わりに石炭を所望の出発原料に改質しようとするものである。

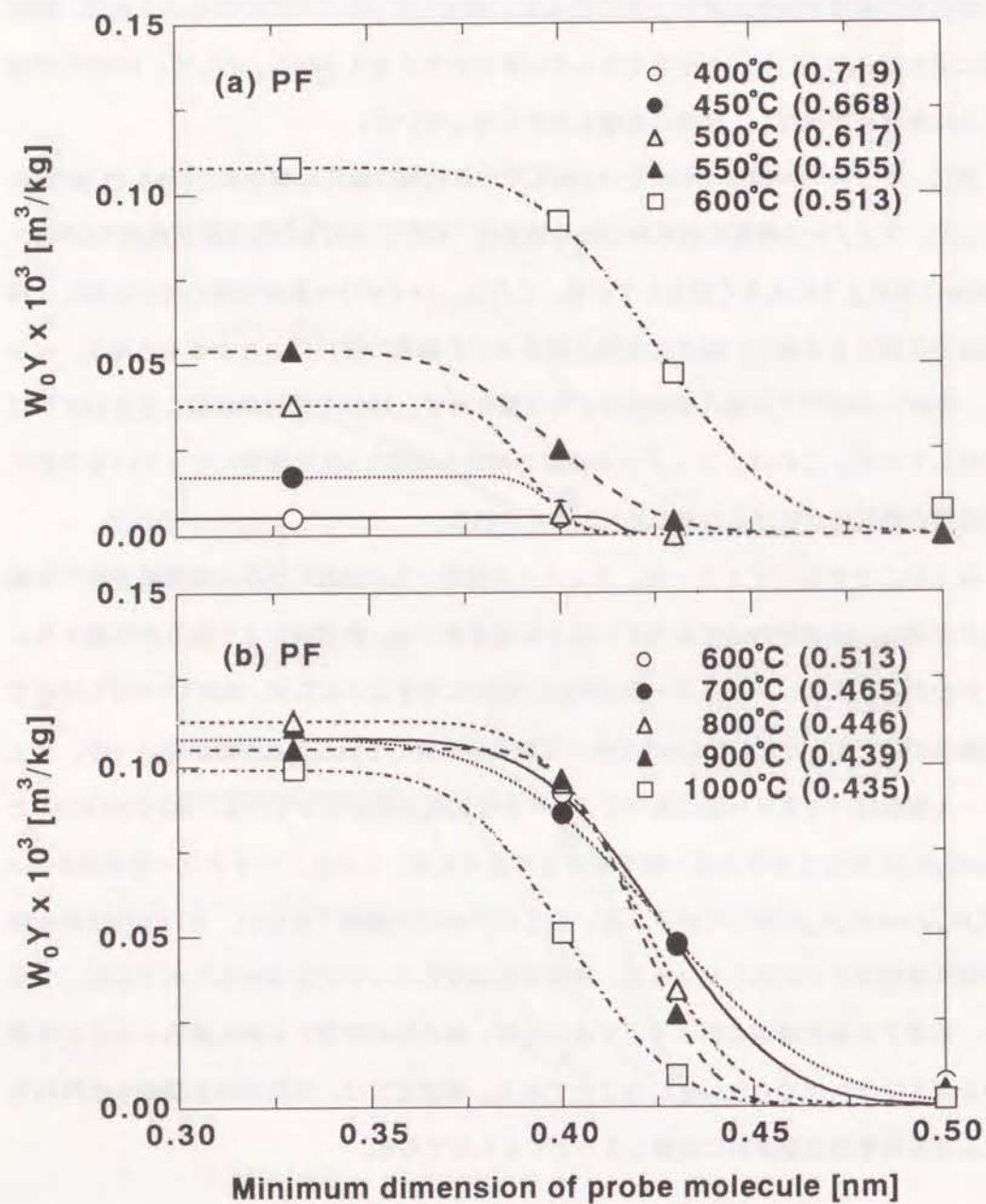


Fig.1.11 炭化最終温度 T_F がPFの細孔容積分布に及ぼす影響
(a) $T_F=400\sim600^\circ\text{C}$ 、(b) $T_F=600\sim1000^\circ\text{C}$

(2) BC-PFの細孔容積分布

ここでは、フェノール樹脂の改質剤としての働きについて検討した。Fig.1.12にバイドリー、フェノール樹脂、BC-PFを 900°C で炭化した場合の細孔容積分布の比較を示した。BC-PF-900(62-38)の細孔容積分布はBC-900、PF-900のどちらの場合と比べても異なっている。しかし、BC-PF-900(52.5-47.5)の細孔容積分布はPF-900の分布とほぼ同じことがわかる。図中の破線は、BC-PF-900(62-38)がBC-900とPF-900の単純な混合物であると仮定して計算した細孔容積分布である。明らかに、実際のBC-PF-900(62-38)の細孔容積分布と異なっていることがわかる。このことから炭化過程でバイドリー炭とフェノール樹脂の間に相互作用があることがわかる。

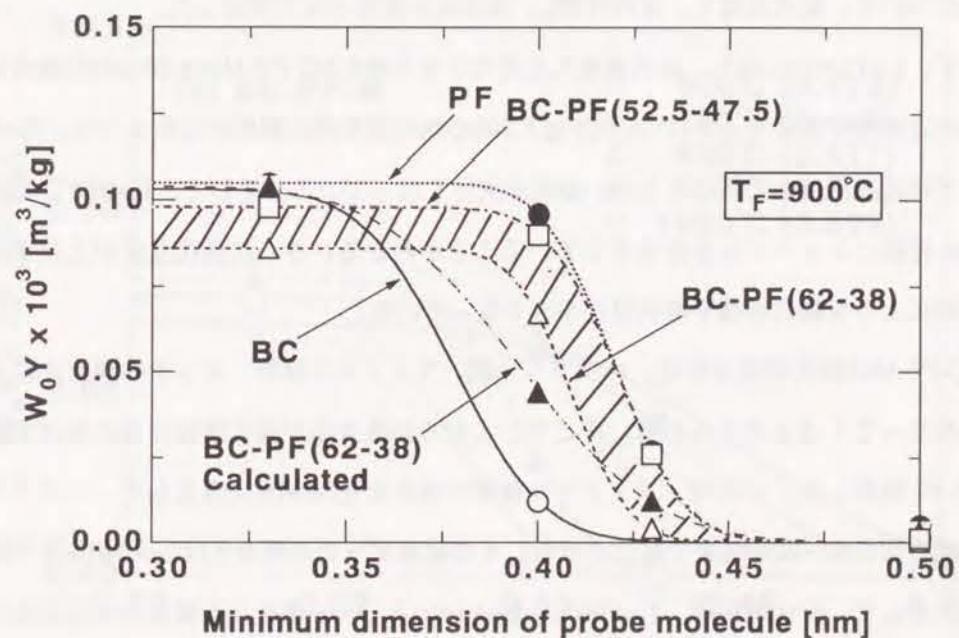


Fig.1.12 フェノール樹脂による改質が細孔容積分布に及ぼす影響

また、Fig.1.12からバイドリー炭とフェノール樹脂の混合比を変化させることによりBC-PFの細孔容積分布をバイドリー炭、フェノール樹脂の各々の炭化物の分布の間で制御

できる可能性があることがわかる。しかし、フェノール樹脂の混合比が38wt%以下の場合では、MSC製造の際にの微粉碎したバイドリー炭を固化できなかった。そのために、フェノール樹脂の混合比を38wt%以上にしなければならず、結果として混合比を変化させることによりFig.1.12のハッチングした部分でしか細孔容積分布を変化させることができないと考えられる。さらに、BC-PFは脆いために実際に用いるには問題があると考えられる。以上のことからフェノール樹脂は確かにバイドリー炭を改質しているが、バイドリー炭とフェノール樹脂だけでは、MSCを製造するには適していないと考えられる。

(3) BC-PF-Mの細孔容積分布

ここでは、ピッチを添加することによって炭化物の細孔容積分布がどのように変化するのかについて、炭化温度 T_F 、保持時間 t_F 、混合比を変化させて検討した。

まず、 $t_F=15\text{min}$ に保ち、炭化温度 T_F を変化させた時にBC-PF-M(42-38-20)の細孔容積分布がどのように変化するのかについてFig.1.13(a)(b)に示した。図に示したように、 $T_F=800^\circ\text{C}$ までは炭化温度の上昇にともない細孔が大きくなっている。そして、 $T_F=900^\circ\text{C}$ では0.4nm付近にシャープな分布を有していることがわかる。さらに炭化温度が上昇すると熱収縮により全細孔容積や細孔径が小さくなっている。

BC-PF-Mの細孔容積分布は、バイドリー炭、フェノール樹脂、ピッチの混合比によっても異なってくると考えられる。そこで、これらの混合比が細孔容積分布に及ぼす影響について検討した。この時、フェノール樹脂の混合比を38wt%に固定して、バイドリー炭の混合比を62~22wt%まで変化させた。その結果ピッチの混合比は0~40wt%まで変化した。そして、炭化条件は、 $T_F=900^\circ\text{C}$ 、 $t_F=15\text{min}$ とした。混合比を変化させたときの細孔容積分布はFig.1.14に示した。なお、この図の縦軸は炭化物1kgあたりの細孔容積 W_0 である。ピッチの混合比の増加にともない、全細孔容積および、分布のシャープさは大きく変化せず、細孔径はサブオングストロームのオーダーで小さくなっていることがわかる。

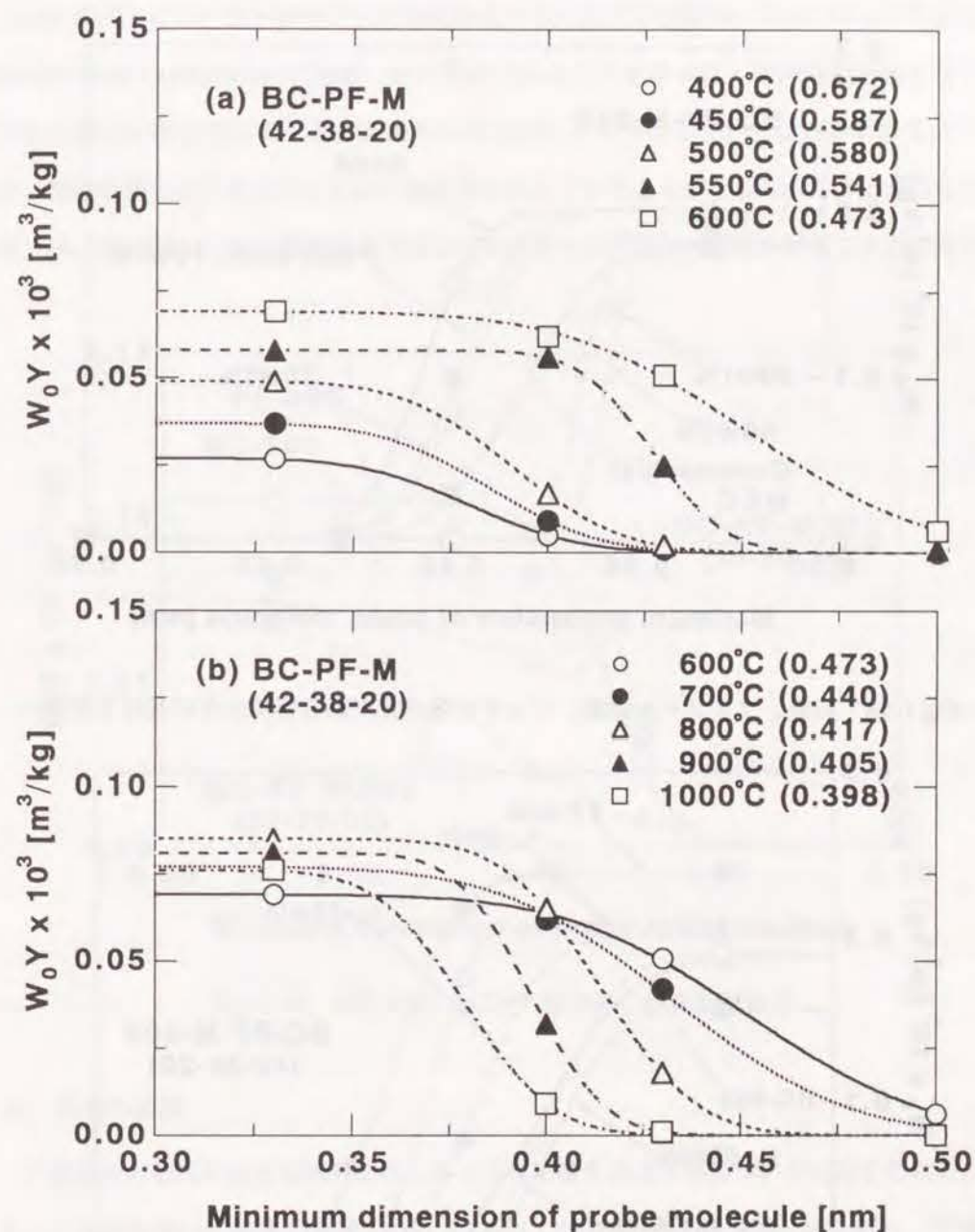


Fig.1.13 炭化最終温度 T_F がBC-PF-M(42-38-20)の細孔容積分布に及ぼす影響
(a) $T_F=400\sim600^\circ\text{C}$ 、(b) $T_F=600\sim1000^\circ\text{C}$

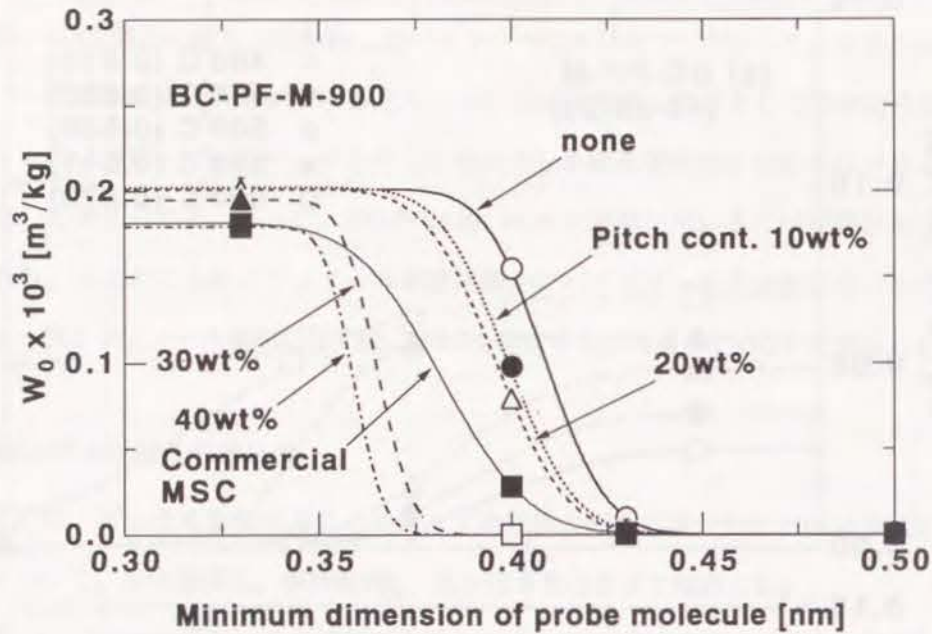


Fig.1.14 石炭、フェノール樹脂、ピッチの混合比が細孔容積分布に及ぼす影響

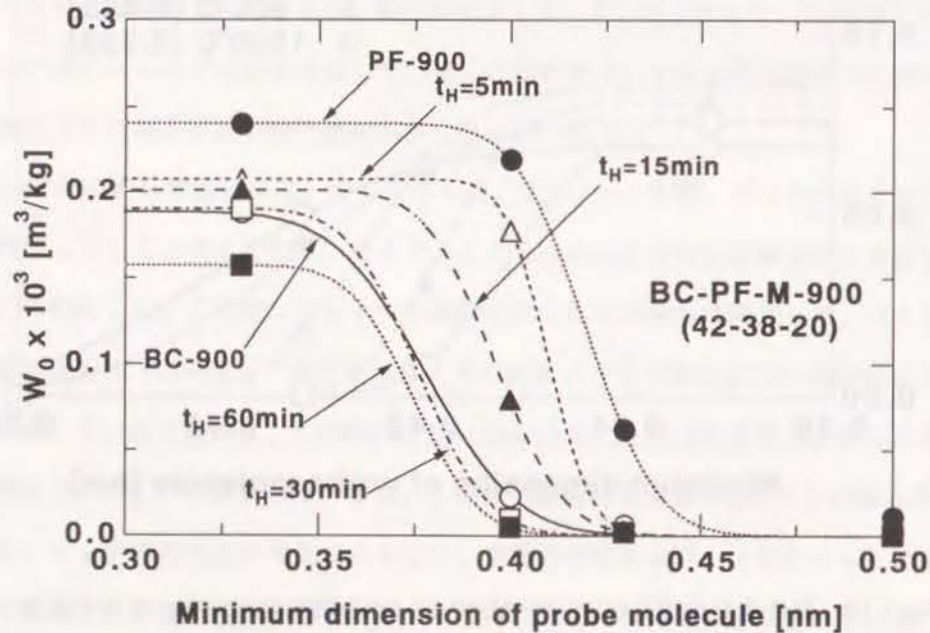


Fig.1.15 保持時間 t_H がBC-PF-M-900(42-38-20)の細孔容積分布に及ぼす影響

炭化温度 T_F における保持時間 t_H が細孔容積分布に及ぼす影響は、Fig.1.15に示すようにBC-PF-M-900(42-38-20)の場合、他の試料と異なり大きかった。保持時間が長くなるにつれて細孔容積分布は細孔径が小さくなる方向へとシフトしていることがわかる。つまり、保持時間を長くすることにより細孔径を小さくすることができる。このようにして、我々は、BC-PF-Mの細孔構造をサブオングストロームの精度で変化させることができた。

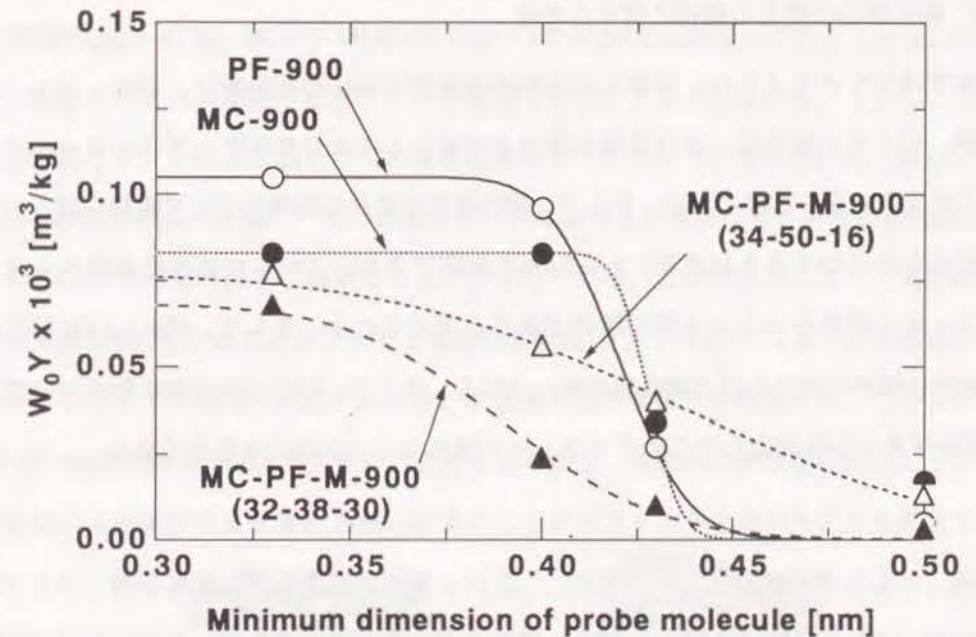


Fig.1.16 MC-900、MC-PF-M-900の細孔容積分布

(4) 炭種の影響

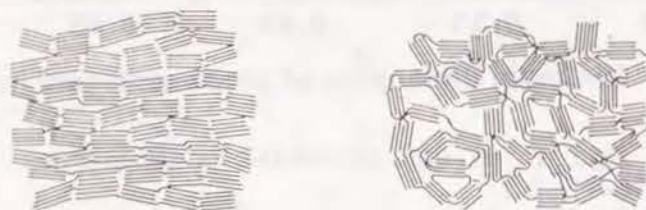
出発原料の石炭が細孔容積分布にどのような影響を及ぼすかについて検討するために、モーエル炭を用いて同様の実験を行った。Fig.1.16にMC-PF-M-900、MC-900、PF-900の細孔容積分布を示した。MC-PF-M-900の細孔容積分布は、MC-900、PF-900の細孔容積分布と大きく変化していることがわかる。このことから、明らかにピッチがモーエル炭に対しても改質剤として働いていることがわかる。そして、ピッチの混合比が増加す

ると、BC-PF-M-900と同様に細孔径が小さい方へ変化していることがわかる。しかし、BC-PF-M-900の細孔容積分布と比較するとMC-PF-M-900の分布は、ブロードであることがわかる。このことから、改質した石炭の炭化物の細孔容積分布は、出発原料の石炭にも影響されることがわかる。言い換えれば、石炭と改質剤の組合せを変えることにより、炭化物の細孔構造を大きく変化させることができると言える。

1.3.4 細孔構造の変化の機構に関する考察

今まで述べてきたように、改質した石炭の炭化物の細孔容積分布は、石炭、フェノール樹脂、ピッチの混合比、炭化温度を変化させることによりサブオングストロームオーダーで変化させることができた。そこで、細孔構造の変化の機構について検討を試みた。

検討する細孔の大きさは直径0.3~0.5nmの範囲であり、これらの細孔は数層から成るグラファイト構造のユニット間の隙間であると考えられる。そして、Fig.1.17に示すように黒鉛化構造に近づくほど細孔径が均一となる。そこで、いくつかの炭化物について、X線回折パターンを測定してこのグラファイト構造ユニットの大きさを求めた。



易黒鉛化構造

難黒鉛化構造

Fig.1.17 Franklinの微晶質炭素の構造モデル¹⁸⁾

Fig.1.18にバイドリー炭炭化物、BC-PF(52.5-47.5)、BC-PF-M(42-38-20)の炭素層の積層の高さ L_c 、広がり L_a が炭化温度 T_c の変化にともないどのように変化するかについて示した。 L_a の値は試料によっては大きな差はみられなかったが、炭化温度の上昇にとも

ない増加する傾向にある。これは、温度の上昇にともない縮重合が進みベンゼン骨格構造が大きくなっていることを示している。一方、 L_c の方は試料により差が見られた。BC-PF-M(42-38-20)の L_c は3つの試料の中で最も大きく、炭化温度によりほとんど変化していない。BCの L_c も炭化温度によりほとんど変化していないが、BC-PF-M(42-38-20)と比べると小さな値である。BC-PF(52.5-47.5)の L_c は炭化温度の上昇にともない減少している。このような、 L_c の挙動の違いが、細孔構造の差になって現れたと考えられる。

BC-PF(52.5-47.5)、BC-PF-M(42-38-20)の L_c の値がBCと異なっていることは、バイドリー炭がフェノール樹脂やピッチにより改質されたことを示している。しかし、フェノール樹脂とピッチの改質剤としての働きは異なっているように考えられる。BC-PF-M(42-38-20)のみが炭化初期に一部が熔融する。非粘結炭も水素供与剤とともに炭化(共炭化)すると400~450℃付近で熔融することが知られている。この共炭化により、光学的異方性が発達し450℃付近でグラファイト構造の前駆体(ラメラ構造)となる。炭化温度の上昇に伴いこのラメラ構造は再配列により、炭素層の積み重なりを増加する。このことは、BC-PF-M(42-38-20)の L_c が大きいことからわかる。共炭化の挙動は石炭とピッチとの混合比により変化すると考えられ、結果としてグラファイト構造の大きさも変化すると考えられ、細孔構造も変化すると考えられる。つまり、ピッチの添加量により、細孔容積分布が変化すると考えられる。これらの考察は、Fig.1.13~1.14に示したBC-PF-M(42-38-20)の細孔容積分布の変化をよく説明していると考えられる。

一方、フェノール樹脂による改質はBC-PFの炭化が固相のまま進行することから、95℃での試料の調製中に起こっていると考えられる。バイドリー炭の表面には反応性に富む官能基があり、これがフェノール、ホルムアルデヒドと化学的相互作用によりバイドリー炭を改質し、BC-PF(52.5-47.5)の物性がバイドリー炭の炭化物と大きく異なると考えられる。しかしながら、このメカニズムを明らかにするには、さらに詳細な検討が必要であると考えられる。

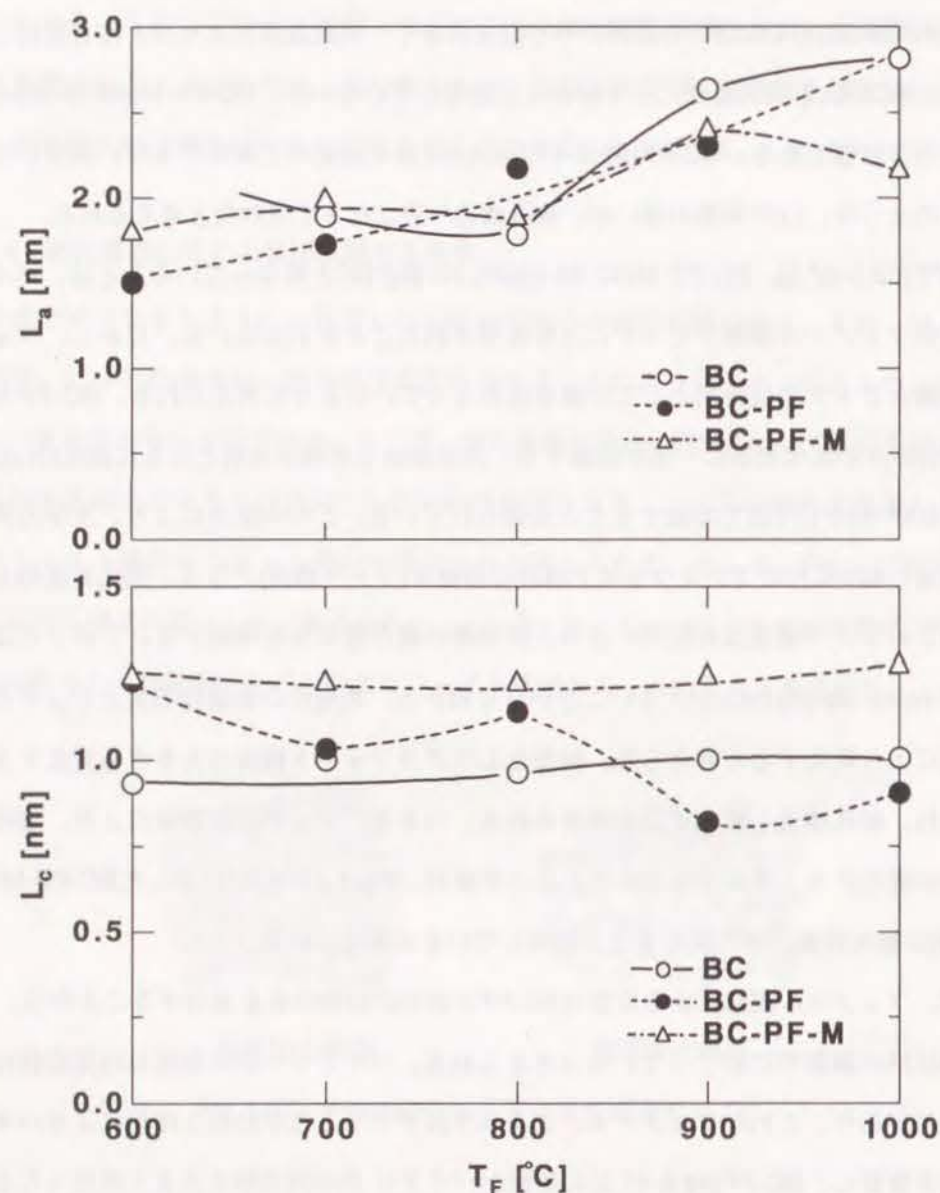


Fig.1.18 最終炭化温度 T_F がBC、BC-PF(52.5-47.5)、BC-PF-M(42-38-20)の炭素層の積層高さ L_c と広がり L_a に及ぼす影響

1.3.5 製造されたMSCの応用

我々は、この方法により0.37~0.43nmの均一な細孔径を有するMSCを製造できた。そこで、ここではこのMSCが実際の分離プロセスに用いることができるかどうかについて検討した。

MSCを用いた分離プロセスの中で、PSA(圧力スイング吸着)による空気分離による高純度窒素の製造が有名である。これは、MSCの細孔内での酸素と窒素の拡散速度の差を利用した分離プロセスである。そのために、このプロセスの性能はMSCの細孔分布に大きく影響される。Fig.1.14に実際に空気分離に用いられているMSCの細孔容積分布を破線で示した。このMSCの細孔容積分布はBC-PF-M-900(42-38-20)の分布とBC-PF-M-900(32-38-30)の分布の間にあることがわかる。このことから、これらのMSCは空気分離に適していると考えられる。そこで、炭化温度、ピッチの混合比を変化させて製造したMSCを用いて実際に小型PSA(内径6.2mm、長さ340mm、1塔式)による空気分離を行った。

炭化温度、ピッチの混合比によるPSA出口酸素濃度の結果をFig.1.19(a)(b)に示した。BC-PF-M-900(42-38-20)を用いた時の窒素濃度は、実際に用いられているMSCとほぼ等しかった。また、これらのMSCに対する酸素、窒素の拡散速度を測定したところTable1.4に示したように酸素・窒素の拡散速度およびその比もほぼ等しかった。以上のことからここで提案した方法により、空気分離に適したMSCを製造できた。この他のガス分離の適用については、第3章に詳しく述べる。

Table 1.4 Properties of MSC produced by this method and commercial MSC

	MSC produced by this method	Commercial MSC for air separation
O%*[%]	7.6	7.2
D_{O_2}/r^2 [s ⁻¹]	3.19×10^{-3}	1.53×10^{-3}
D_{N_2}/r^2 [s ⁻¹]	2.93×10^{-4}	1.34×10^{-4}
D_{O_2}/D_{N_2} [-]	10.9	11.4

* Oxygen concentration of effluent gas from PSA

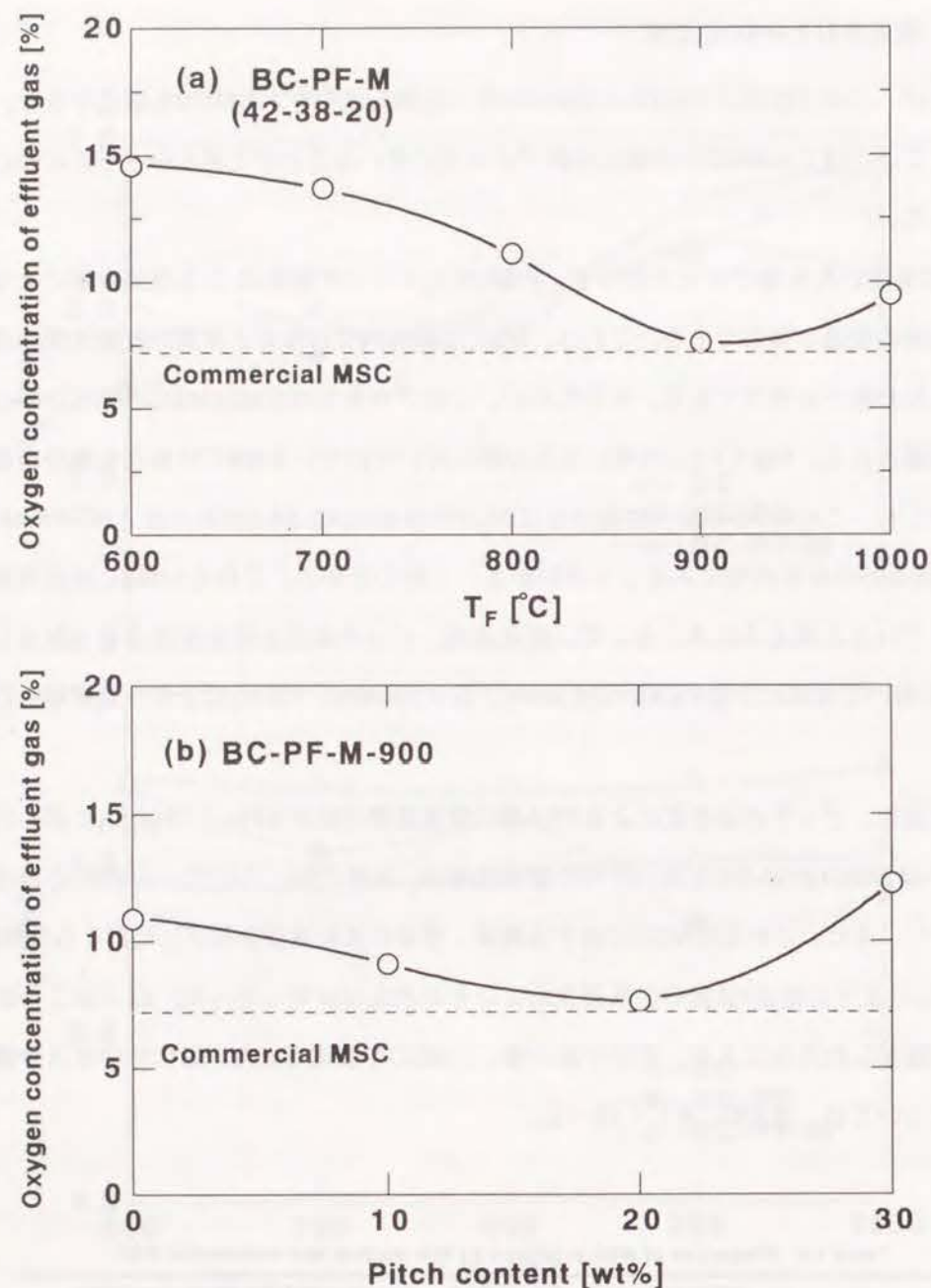


Fig.1.19 MSCの製造条件が及ぼすPSA出口酸素濃度の影響
(a)炭化温度、(b)ピッチ混合比

1.4 結論

ここでは、石炭からMSCを製造する新しい方法を提案した。この方法は、石炭にピッチやフェノール樹脂のような改質剤を加え、石炭の炭化挙動を変化させてその結果、生成する炭化物の細孔構造を変化させようとするものである。

フェノール樹脂、ピッチの両方を加えた時、非常にシャープな細孔容積分布を有するMSCを製造できた。石炭、ピッチ、フェノール樹脂の混合比及び900℃での保持時間を変化させることにより、細孔径を0.37~0.43nmの間でサブオングストロームのオーダーで制御することができた。このようにして製造されたMSCのなかの1つは、実際に空気分離に用いられているMSCとほぼ同じ空気分離能を有していると考えられた。

フェノールあるいは、フェノール樹脂も石炭を改質して炭化挙動、生成した炭化物の細孔構造を変化させた。しかし、石炭とフェノール樹脂の混合物の炭化物は、強度がもろく実際に用いるには困難であると考えられた。

ここでは、石炭と改質剤の組合せを2つしか示していないが、組合せを変えることにより細孔容積分布を大きく変化させることができると考えられる。

【この章で用いた略号・記号一覧】

BC	バイドリー炭	M	ピッチ
MC	モーエル炭	PF	フェノール樹脂
A	Polanyi の吸着ポテンシャル [cal/mol]	B	回折線の半値幅 [rad]
D	拡散係数 [m^2/s]	K	形状因子 [-]
La	結晶子の広がり [nm]	Lc	結晶子の厚み [nm]
P	平衡圧 [mmHg]	Ps	飽和蒸気圧 [mmHg]
R	気体定数 [cal/mol·K]	r	粒子径 [m]
T_F	炭化最終温度 [°C]	t_H	保持時間 [min]
W	吸着分子の占有する細孔容積 [m^3/kg]	W_0	極限吸着容積 [m^3/kg]
Y	炭化物収率 [-]	λ	X線の波長 [nm]

【MSCのサンプルの名称】

石炭-フェノール樹脂-改質剤-炭化温度(混合比)で表す。

例)BC-PF-M-900(42-38-20)

パイドリー炭とフェノール樹脂とピッチMの42:38:20の比で混合した後に900℃で炭化して製造したMSCを表す。

【参考文献】

- 1) P.H.Emmett, *Chem.Rev.*, **43**, 69 (1948)
- 2) 江口良友、糸賀 清、*化学工学*, **35**, 1306 (1971)
- 3) K.Kawazoe *J.Chem.Eng.Japan*, **7**, 158 (1978)
- 4) J.R.Dacey and D.G.Thomas, *Trans.Farad.Soc.*, **50**, 740 (1954)
- 5) J.E.Metcalf, III, M.Kawahata and P.L.Walker, Jr., *Fuel*, **42**, 233 (1963)
- 6) R.L.Patel, S.P.Nandi and P.L.Walker, Jr., *Fuel*, **51**, 47 (1972)
- 7) V.M.Fal'chuk and T.G.Plachenov, *J.Appl.Chem.USSR*, **42**, 340 (1969)
- 8) H.Juntgen, K.Knoblauch and Harder, *Fuel*, **60**, 87 (1981)
- 9) P.L.Walker, Jr., T.G.Lamond and J.E.Metcalf, III, *Proc.2nd conf.Ind. Carbon and Graphite*, p7 (1966)
- 10) N.Yuuki, *U.S.P.*, 4046709 (1977)
- 11) S.V.Moore and D.L.Trimm, *Carbon*, **15**, 177 (1977)
- 12) K.Chihara and M.Suzuki, *Carbon*, **17**, 339 (1977)
- 13) T.G.Lamond, J.E.Metcalf, III and P.L.Walker, Jr, *Carbon*, **3**, 59 (1965)
- 14) I.Mochida and H.Marsh, *Fuel*, **58**, 797 (1979)
- 15) 日本学術振興会117委員会, 炭素、No.36, 25 (1963)
- 16) V.A.Astakhov, M.M.Dubinina and P.G.Romankov, *Theor.Osn.Khim.Tekhn*, **3**, 292 (1969)
- 17) M.Polanyi, *Verh.deutsch Phys.Ges*, **16**, 1012 (1914)
- 18) R.E.Franklin, *Proc.Roy.Soc.(London)*, **A209**, 196 (1951)

第2章 各種有機物で改質したフェノール樹脂からの分子ふるい炭素(MSC)の製造

2.1 緒言

前章で、従来とは異なる新しい方法による石炭からのMSCの製造法について述べた。これは、微粉碎した石炭とピッチ、フェノール、ホルムアルデヒドを混合してフェノール樹脂の生成によって固化し、これを窒素雰囲気中で炭化するという簡単な方法である。この方法では、石炭と改質剤の混合比、炭化温度を変化させることによりMSCの細孔径を0.37~0.43nmの範囲で制御できた。本法の発想は、出発原料を改質することにより原料の炭化挙動を変化させて、その結果として得られる炭化物の細孔分布を変化させようとするものである。この方法では、出発原料と改質剤の組み合わせを変えることによって広い範囲で細孔径を調整できる可能性があると考えられる。

そこで、出発原料にフェノール樹脂を選び、改質剤としてピッチと各種有機物を用いてMSCの製造を試みた。フェノール樹脂からのMSCの製造としては、結城ら¹⁾のフェノール樹脂水溶液とデンプン粉と混合して、造粒した後に160~270℃で炭化することによりMSCを製造した例がある。また、笠岡²⁾らはフェノール樹脂系の繊維を窒素、二酸化炭素、LPG中で炭化、賦活してMSCを製造している。

2.2 実験

2.2.1 MSCの製造

改質剤として、ピッチ(M)、アセナフチレン(AN)、アントラセン(ANT)、ジヒドロアントラセン(DHA)を用いた。これらの改質剤は、フェノール樹脂の生成時に混合した。つまり、25mlのフェノールに対して、ホルムアルデヒド20ml、1.23gの改質剤、触媒としてアンモニア水2mlを95℃に保持されたオイルバス中に置かれたビーカー内で混合した。

このまま5時間放置して改質剤を含んだフェノール樹脂を生成させた。ホルムアルデヒドは過剰に加えているので、計算上は24.6gのフェノール樹脂と1.23gの改質剤が混合している(混合比100:5)ことになる。これを粉砕して、粒径0.9~1.1mmにふるいわけした。ふるい分けした試料約13gを石英製の反応管に充填した。石炭からMSCを製造した炭化装置を用いて、窒素気流中で昇温速度10°C/minで炭化最終温度 T_F まで昇温し、その温度で15分間保持した。炭化最終温度 T_F は600~1000°Cの範囲で変化させた。その後、窒素気流中で室温まで冷却し炭化物を取り出した。

炭化原料の名称は、フェノール樹脂-改質剤の略号で表し、炭化物はフェノール樹脂-改質剤-炭化温度で表す。たとえば、PF-ANT-900はフェノール樹脂をアントラセンで改質したものを900°Cで炭化した炭化物を表す。

2.2.2 MSCのキャラクタリゼーション

まず、改質剤の添加により炭化挙動がどのように変化するかを熱天秤(TGA-50島津製作所)を用いて重量変化から検討した。粒径75 μ m以下に粉砕した試料、約15mgをセルに載せ、50ml/minの窒素気流中で昇温速度10°C/minで1000°Cまで昇温し、この時の重量変化を測定した。

次に、炭化物の細孔容積分布を前章と同じ方法³⁾によって測定した。つまり、分子径の異なる4種類のガス(二酸化炭素、エタン、ブタン、イソブタン)の25°Cにおける吸着等温線を測定し、これにDubinin-Astakhov式⁴⁾を適用して極限吸着容積を求めた。この時、Dubinin式の n の値は $n=2$ とした。

さらに、炭化過程に結晶子の大きさがどのように変化しているかを、X線回折装置(XD-610 島津製作所)を用いて測定した。測定条件は、前章と同じである。

2.3 結果と考察

2.3.1 炭化過程での重量減少

Fig.2.1に各種有機物とピッチそしてフェノール樹脂の炭化過程での重量減少の様子を示した。ANT、DHAは300°C付近ですべて揮発して何も残留物を残していない。ANは2段階で重量減少し、500°Cですべて分解することがわかる。ピッチMは、1000°Cで約25 wt%の炭化物を残している。

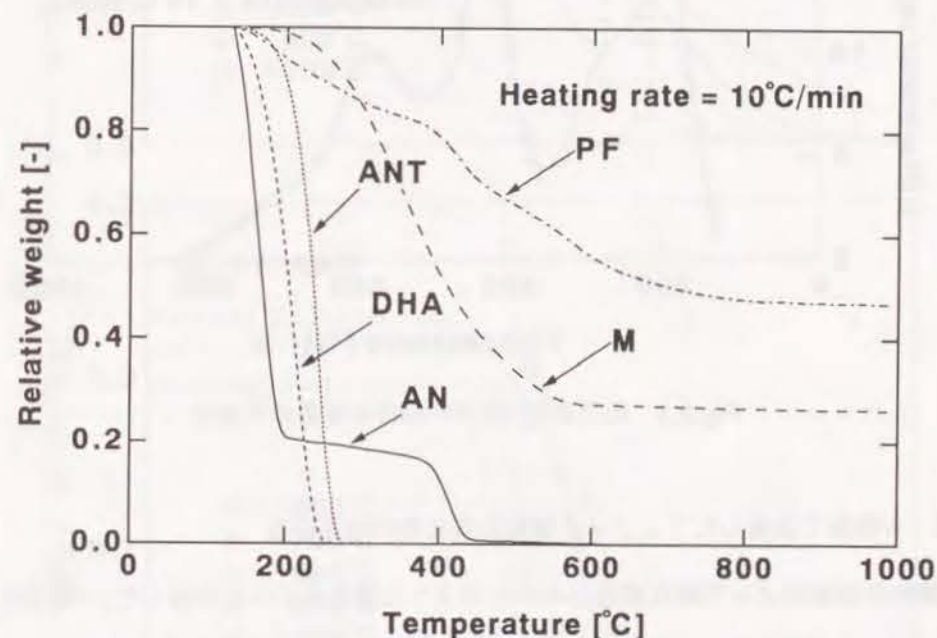


Fig.2.1 炭化過程でのPF、各種有機物の重量減少

Fig.2.2にはアントラセンを加えることによってフェノール樹脂の炭化挙動がどのように変化するかを検討した結果を示す。実測したPF-ANTの重量減少速度(実線)とフェノール樹脂とANTが相互作用なしに単独で炭化すると仮定して計算したPF-ANTの重量減少速度(破線)を示した。この2つの曲線は200~300°Cの温度域で大きく異なる挙動を示す。

このことから、PFがANTで改質されていることがわかる。他のDHA、AN、ピッチの場合も同様にフェノール樹脂を改質することがわかった。

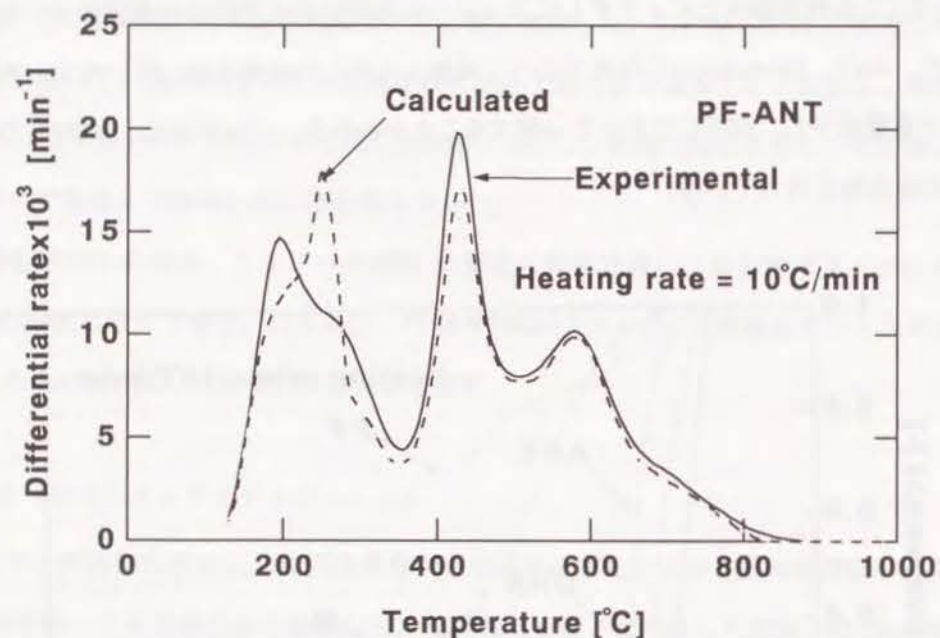


Fig.2.2 炭化過程でのPF-ANTの重量減少速度

2.3.2 有機物で改質したフェノール樹脂の炭化物の細孔分布

有機物の添加によって細孔容積分布がどのように変化するかを検討した。Fig.2.3(a)(b)にフェノール樹脂とPF-ANTの $T_F=600\sim 1000^\circ\text{C}$ の炭化物の細孔容積分布を示した。この両者には、大きな差が見られた。フェノール樹脂の炭化物の細孔分布は T_F によってあまり変化していない。一方、PF-ANTの炭化物は、 T_F の上昇とともに細孔径が小さくなっていることがわかる。そして、フェノール樹脂の炭化物と比べてシャープな分布となっている。特に、 $T_F=600^\circ\text{C}$ の時、細孔径が $0.4\sim 0.43\text{nm}$ の間に集中していることがわかる。このようにフェノール樹脂に対してわずか5wt%のアントラセンを加えただけで細孔容積分布が大きく変化した。

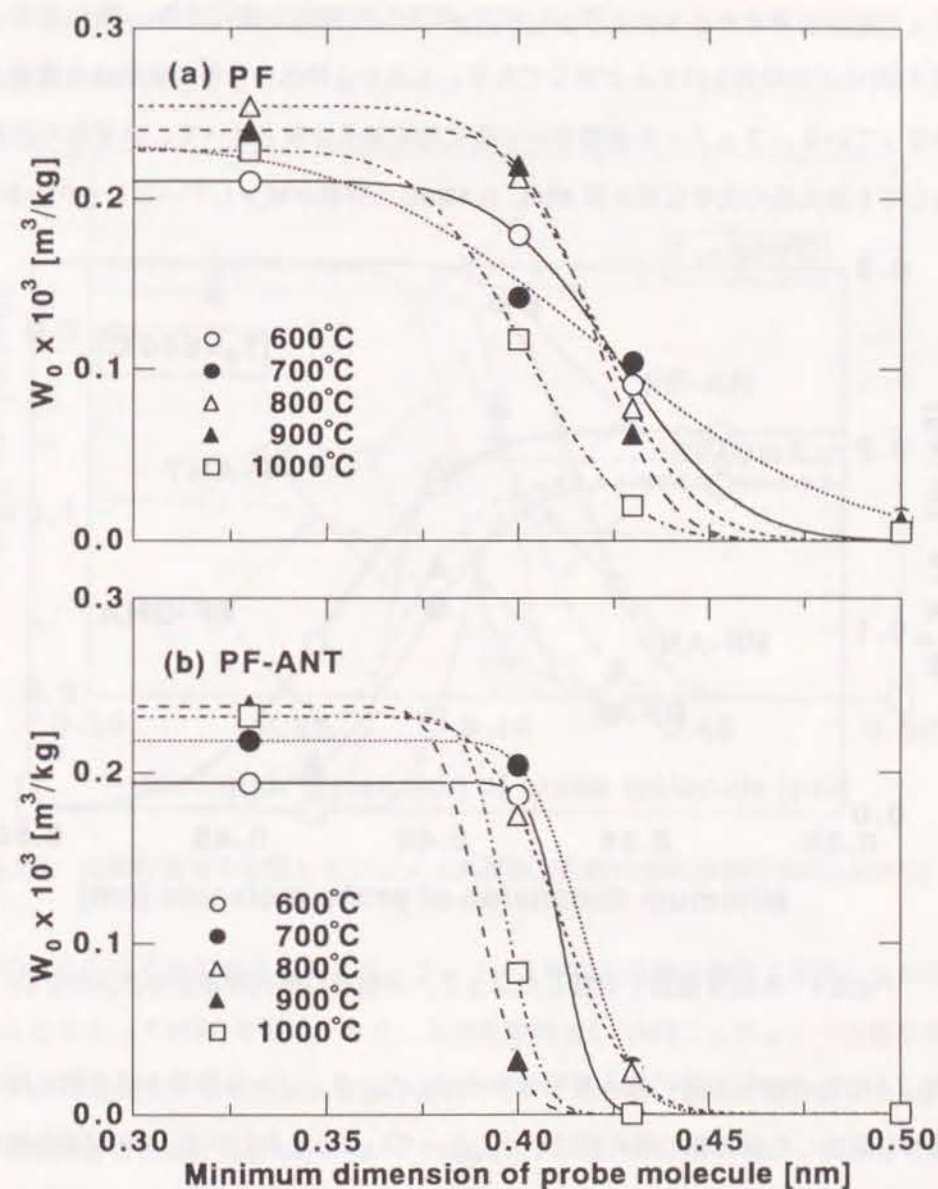


Fig.2.3 炭化温度 T_F が及ぼす(a)PF、(b)PF-ANTの細孔容積分布への影響

Fig.2.4、Fig.2.5には他の改質剤が細孔容積分布に及ぼす影響についてそれぞれ、 $T_F=600^\circ\text{C}$ 、 900°C の場合を示した。Fig.2.4に $T_F=600^\circ\text{C}$ の場合全細孔容積(二酸化炭素の極限吸着容積)はどの場合もほとんど同じである。しかし、細孔の分布の状態は改質剤によって異なっている。フェノール樹脂単味の炭化物の細孔分布と比べて、いずれの改質剤を添加しても細孔径の大きな部分(0.4nm、0.43nm)の容積が減少していることがわかる。

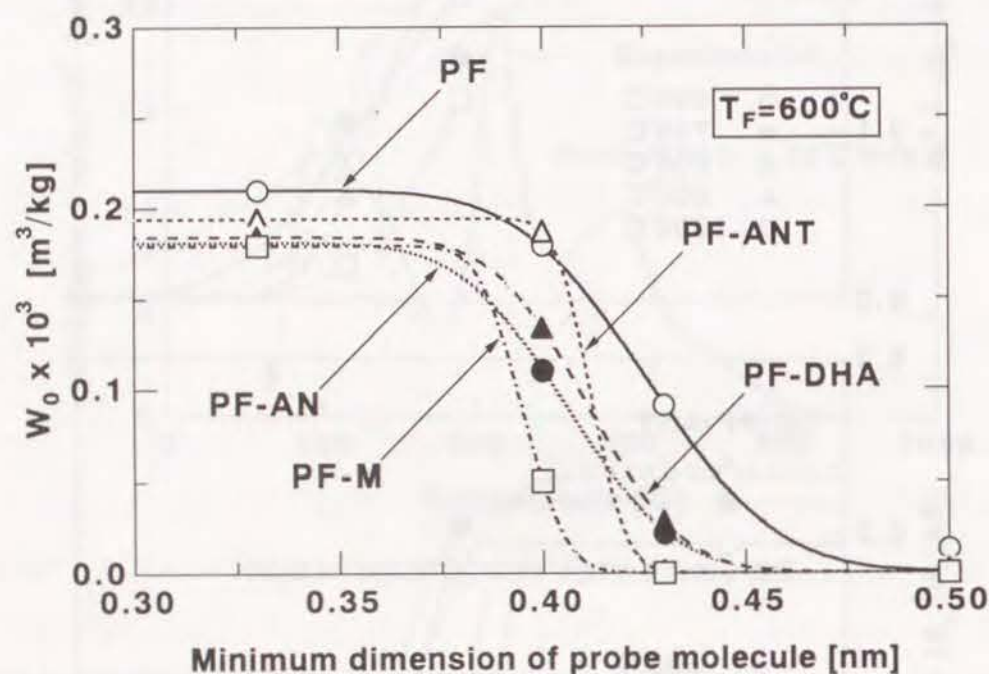


Fig.2.4 各種有機物で改質したフェノール樹脂の細孔容積分布($T_F=600^\circ\text{C}$)

Fig.2.5に $T_F=900^\circ\text{C}$ の時の細孔容積分布を示した。フェノール樹脂の炭化物と比べて、有機物を添加した炭化物の細孔径は小さくなっていることがわかる。PF-Mは全細孔容積が大きく減少していることがわかる。また、 $T_F=600^\circ\text{C}$ から 900°C に上昇することによりPF-ANTは細孔径が0.4nm以上の細孔容積が大きく減少していることがわかる。また、PF-Mの全細孔容積が大きく減少していることがわかる。また、PF-AN-900、PF-DHA-900は、エタンとブタンに対して分子ふるい性を示すことがわかる。このようにフェノー

ル樹脂にわずか5wt%の有機物を加えることによってフェノール樹脂の炭化物の細孔分布を大きく変化させることができた。また、改質剤として添加する有機物の種類によっても細孔容積分布が変化することが示された。

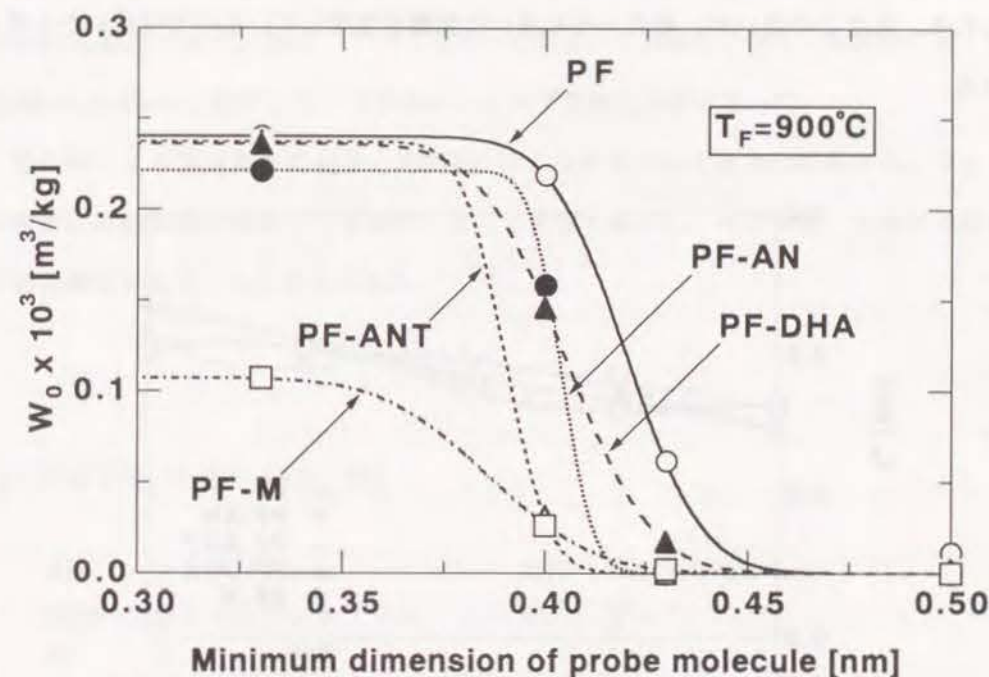


Fig.2.5 各種有機物で改質したフェノール樹脂炭化物の細孔容積分布($T_F=900^\circ\text{C}$)

以上のように、石炭の場合と同じく、フェノール樹脂を各種有機物で改質してから炭化することによってMSCを製造できた。石炭を原料としたMSCとフェノール樹脂を原料としたMSCを比較すると全細孔容積はほぼ等しい。しかし、細孔容積分布はフェノール樹脂を原料とした場合のほうがシャープである。

2.3.3 X線回折による結晶子の大きさの測定

Fig.2.6(a)(b)に結晶子の大きさ(L_c :結晶子の厚み、 L_a :結晶子の広がり)が炭化温度 T_F によりどのように変化するかを示した。 L_c 、 L_a ともに炭化温度の上昇にともない増加してい

く傾向にある。どの炭化物も大きな違いは見られないが、改質剤を添加した場合の方が大きい傾向がある。これは、炭化原料のフェノール樹脂の構造中に改質剤が存在するために、炭化過程での構造の変化が容易になり縮合が進み易くなったためではないかと考えられる。またこの違いが、細孔分布の違いに影響を及ぼしているのではないかと考えられる。

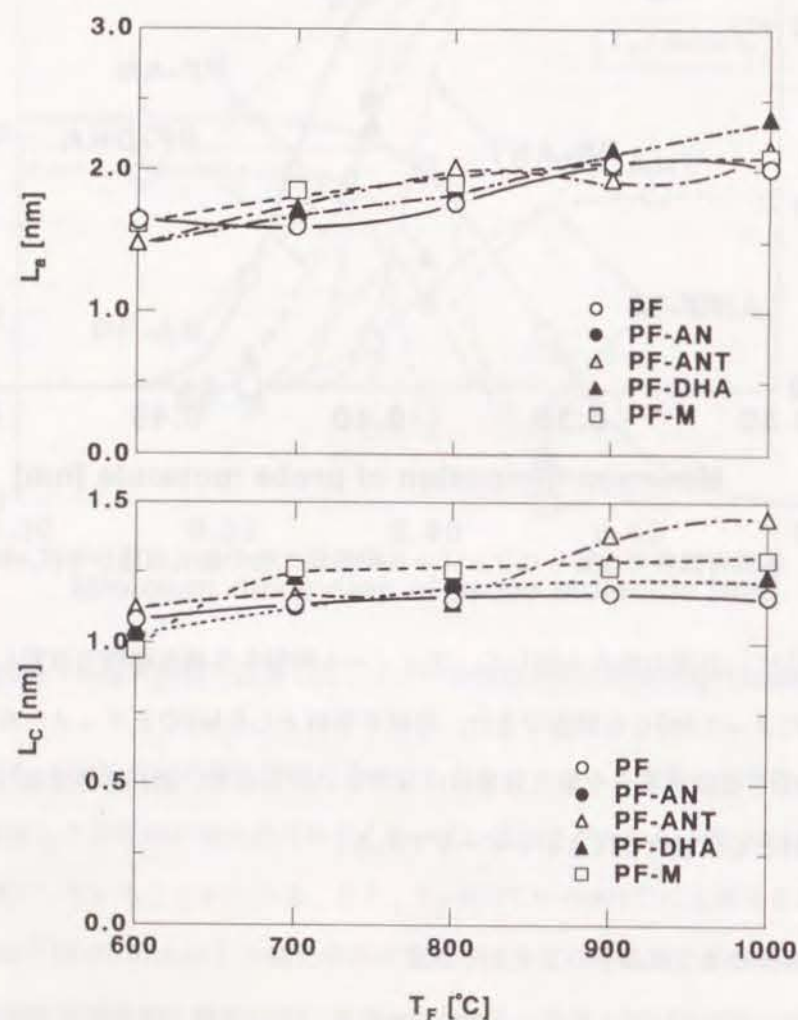


Fig.2.6 炭化温度 T_F の変化による各種有機物で改質したフェノール樹脂炭化物の結晶子の大きさの変化

2.4 結論

フェノール、ホルムアルデヒドに、アントラセン、ジヒドロアントラセン、アセナフチレン、ピッチの有機物を混合してフェノール樹脂を生成させた後、炭化することによりMSCを製造できた。特に、アントラセンを混合し、600℃で炭化した場合には、細孔径が0.4~0.43nmに集中している非常にシャープな細孔分布となった。

熱天秤による重量減少の結果とX線回折による結晶子の大きさの結果から、フェノール樹脂の炭化挙動が添加した有機物によって大きく変化し、その結果、生成する炭化物の細孔構造が変化したと考えられる。

【この章で用いた略号・記号一覧】

AN	アセナフチレン	ANT	アントラセン
DHA	ジヒドロアントラセン	M	ピッチ
PF	フェノール樹脂		
La	結晶子の広がり [nm]	Lc	結晶子の厚み [nm]
T_F	炭化最終温度 [°C]	W_0	極限吸着容積 [m ³ /kg]

【参考文献】

- 1) 結城仲治、特開昭59-230937
- 2) 笠岡成光、阪田祐作、田中栄治、内藤龍之介、日化、No.6.990 (1987)
- 3) Lamond.T.G., J.E.Metcalf, III, and Walker.P.L., Jr., *Carbon*, **3**, 59 (1965)
- 4) V.A.Astakhov, M.M.Dubinin and P.G.Romankov, *Theor.Osn.Khim.*, **3**, 292 (1969)

第3章 各種有機物で改質した石炭、フェノール樹脂から製造した分子ふるい炭素(MSC)の吸着特性と分離操作への応用

3.1 緒言

化学・食品・医薬品工業などにおいて分離プロセスは従来より重要な役割を果たしているが、近年ますますその重要性が増してきている。最近では、特にエネルギー使用量の少ない分離操作や、高効率な分離操作が必要とされており、吸着量や吸着速度(拡散速度)の差を利用した圧力スイング吸着法(PSA)等の吸着分離プロセスが注目を集めている。PSAの分離性能は装置の操作条件によっても影響を受けるが、主として装置内に充填されるゼオライト、分子ふるい炭素(MSC)などの吸着剤の性能に左右される。

第1章、第2章で石炭に改質剤としてピッチなどの各種有機物を混合してフェノール樹脂で固化した後に炭化する方法、あるいは、製造時に少量のアントラセンなどの有機物を添加したフェノール樹脂を炭化するという従来とは異なる新しいMSCの製造法を提出した。この方法により、石炭、フェノール樹脂と改質剤の組み合わせ、混合比、炭化温度を変化させることにより0.37~0.43nmの範囲にシャープな細孔分布を有するMSCを製造することができた。

この章では、この方法により製造したMSCのガス分離操作への適用の可能性について検討した。分離系として、(1)プロピレンとプロパンの分離、(2)二酸化炭素とメタンの分離、(3)1-ブテンとイソブチレンの分離について検討した。プロピレン、プロパンは、沸点が非常に近接しており蒸留による分離が困難であるために他の分離法の開発が望まれている。1-ブテンとイソブチレンは、石油精製のC₄ガス留分の主成分であるが、沸点がほぼ同じ(-6.3℃、-6.9℃)であるために蒸留では分離不可能とされている。二酸化炭素とメタンの分離に関しては、天然ガスからの二酸化炭素の分離や、メタン発酵で生成するバイオガス中からの二酸化炭素の分離などで有効な方法の開発が期待されている。これ

らのガスについて吸着等温線を測定して吸着量の差による分離の可能性を検討した。また、二酸化炭素とメタンの分離に関しては拡散速度も測定し、拡散速度の差による分離の可能性についても検討した。

3.2 実験

3.2.1 MSCの製造

原料に用いた石炭はインドネシアのバイドリー炭(BC)、オーストラリアのモーエル炭(MC)、ロイヤング炭(LC)の3種類である。改質剤として4種の石炭系ピッチ(L、M、N、Q)及び、ポリビニルアルコール(PVA)、ジヒドロアントラセン(DHA)、アントラセン(AN T)、アセナフチレン(AN)を用いた。Table 3.1に使用した石炭、Table 3.2にピッチの物性をまとめて示した。

Table 3.1 Properties of coals used

		Proximate analysis (wt%, dry basis)			
Coal		C%	FC	VM	Ash
Baiduri	BC	72.3	48.6	49.7	1.7
Morwell	MC	67.1	48.2	50.3	1.5
Loy-yang	LC	70.6	48.0	51.0	1.0

Table 3.2 Analysis of pitch used

Pitch	Softening point [°C]	Toluene insoluble [wt%]	Quinoline insoluble [wt%]
L	35	7.0	1.0
M	80	13.3	2.5
N	50	1.6	0.0
Q	-	-	0.0

MSC製造法の詳細は第1章、第2章の通りである。炭化条件は炭化温度 T_F まで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 T_F において15min間保持した。炭化温度 T_F は、 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲で変化させた。MSCは、石炭名-フェノール樹脂-改質剤名-炭化温度($^\circ\text{C}$)を略号で示し、必要な場合は石炭、フェノール樹脂、改質剤の混合比を()内に示すことにする。たとえばBC炭にピッチLを添加して 800°C で炭化して製造したMSCはBC-PF-L-800と表示する。

3.2.2 各種ガスの吸着等温線の測定とMSCの細孔容積分布の測定

製造した各種のMSCについて、定容系の吸着量測定装置(BELSORP 28;日本ベル)を用い、吸着温度 25°C において 800mmHg 以下の圧力範囲で種々のガスの吸着等温線を測定した。測定した吸着等温線を内挿あるいは外挿して平衡圧 760mmHg における吸着量を求め、そのMSCに対するガスの吸着量 q とした。なお、前処理として、各試料を測定前に 200°C で2時間真空脱気した。

細孔容積分布は前章と同様にして求めた。そして、細孔容積分布の相違を定量的に比較するために、細孔容積分布を正規分布で近似して平均細孔径(d)と標準偏差(σ)を求めた。このとき、全細孔容積(V_T)は二酸化炭素の吸着から得られた W_0 に等しいものとした。しかし、求めた細孔径はあくまでも相対的な議論を容易にするためのものであることを断っておく。

3.2.3 各種ガスの粒内有効拡散係数の測定

吸着等温線の測定に用いた定容系の装置を用いて、吸着を開始した圧力から平衡圧に達するまでの圧力の経時変化を測定し、これより吸着量の経時変化を求めた。そして、それをDrydenらの方法¹⁾により解析して吸着量基準の粒内有効拡散係数を求めた。

3.3 結果と考察

3.3.1 MSCの細孔容積分布

まず、第1章、第2章で提案した方法によりMSCの細孔分布をどの程度制御できるかを示すために、Fig.3.1(a)~(c)にBC、PFを単独で炭化したときの細孔容積分布と代表的なMSCの細孔容積分布を示した。図中の各キーは各ガスの極限吸着容積であり、実線、破線などはそれぞれの細孔容積分布を正規分布で近似した計算線である。各々の分布は、正規分布で近似できると考えられる。

Fig.3.1(a)は、BCの炭化物の細孔容積分布が炭化温度 T_F を変化させた場合にどのように変化するかを示す。 T_F が 600 から 900°C と上昇するに従い、細孔分布は細孔径の小さい方向へ移動している。また、全細孔容積は $800\sim 900^\circ\text{C}$ 程度で最大値に達した後に減少している。 T_F が $600\sim 700^\circ\text{C}$ では細孔径が 0.42nm 付近に集中しており、細孔径分布は相当シャープである。しかし、他の温度ではブロードな分布である。

Fig.3.1(b)にはPFの炭化物の細孔容積分布を示す。この場合、 T_F を変化させても全細孔容積はほとんど変化しない。また、分布の形状は T_F が $800\sim 900^\circ\text{C}$ の場合は相当シャープであるが、他の場合はブロードである。

一般に炭化物の細孔構造は原料と T_F でほぼ決まってしまうので、Fig.3.1(a)、(b)より、BC、PFを単独で炭化した場合には、 $0.42\sim 0.43\text{nm}$ 付近にほぼ均一な細孔をもつMSCは製造できるが、それ以外の径で均一な細孔を有するMSCは製造できないことがわかる。したがって、異なる細孔径を有するMSCを製造するには、一般的に他の原料を探索するか、炭化物の細孔をさらに、賦活、有機物質の蒸着などの方法により修飾するなどの手段がとられている²⁾³⁾⁴⁾。

これらとは異なる方法として、石炭、フェノール樹脂にピッチ、アントラセンなどの有機物を加えて炭化することにより、石炭やフェノール樹脂を単独で炭化した場合とは異なる細孔分布を有するMSCを製造できることを示した。Fig.3.1(c)に提案法によって

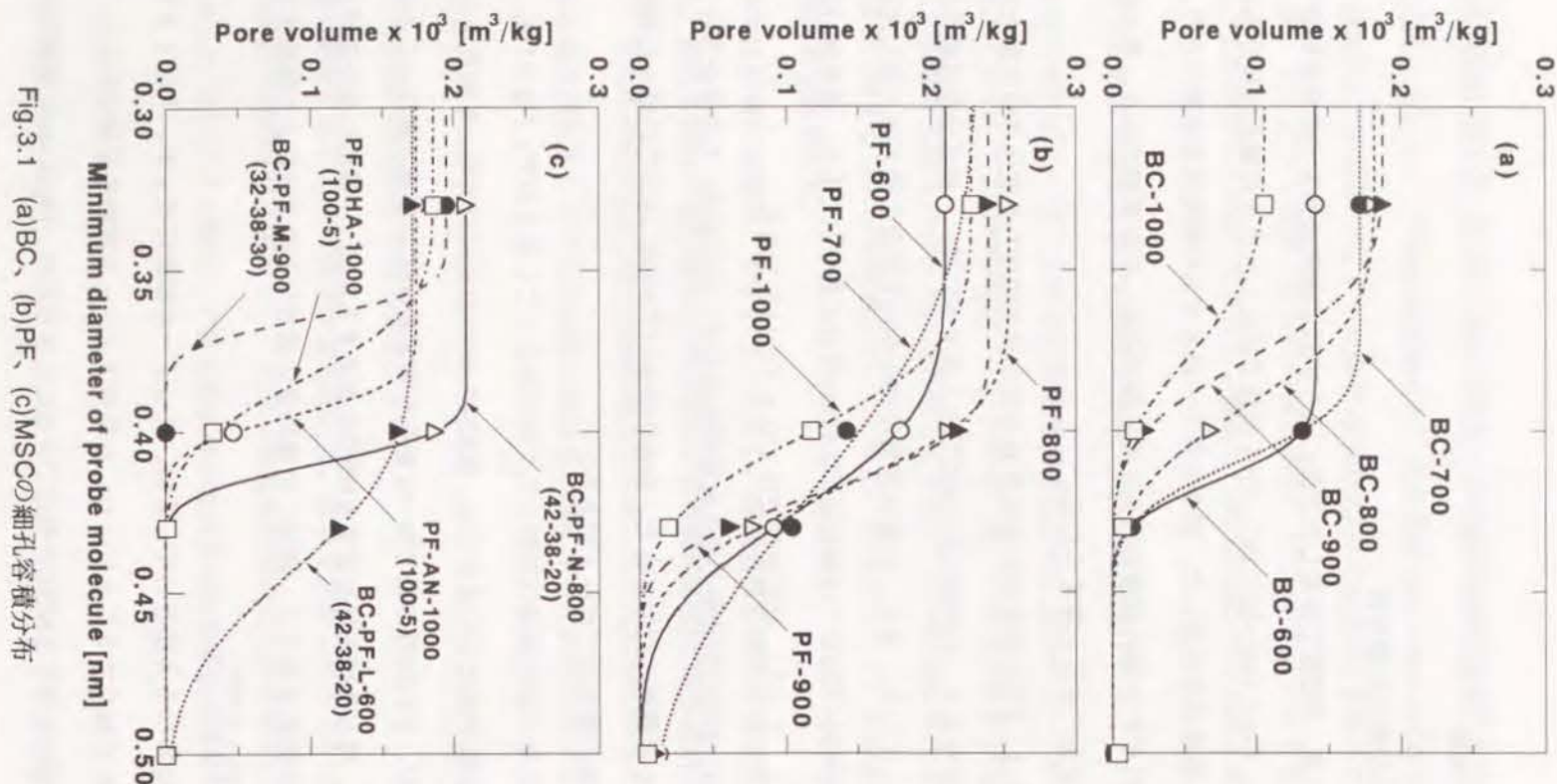


Fig.3.1 (a)BC、(b)PF、(c)MSCの細孔容積分布

Table 3.3 Preparation conditions and properties of MSC

Sample	Preparation conditions		Properties of the MSC										
	Mixing ratio of coal-PF-add.	TF [°C]	$V_T \times 10^{-3}$ [m ³ /kg]	d [nm]	$\sigma \times 10^2$ [nm]	$q_{C3H6} \times 10^3$ [m ³ /kg]	$q_{C3H8} \times 10^3$ [m ³ /kg]	$q_{1-C4H8} \times 10^3$ [m ³ /kg]	$q_{1-C4H8} \times 10^3$ [m ³ /kg]	$q_{CO2} \times 10^3$ [m ³ /kg]	$q_{CH4} \times 10^3$ [m ³ /kg]	$DCO_2 t^{1/2}$ [s ⁻¹]	$DCH_4 t^{1/2}$ [s ⁻¹]
BC-PF-M-900(52-38-10)	52-38-10	900	0.202	0.399	0.70	22.74	0.00	-	-	47.50	17.1	1.36×10^{-3}	9.11×10^{-5}
BC-PF-M-700(34-50-16)	34-50-16	700	0.186	0.421	0.96	-	-	26.9	16.69	-	-	-	-
BC-PF-M-800(34-50-16)	34-50-16	800	0.211	0.413	0.82	35.97	8.84	-	-	-	-	-	-
BC-PF-M-900(34-50-16)	34-50-16	900	0.216	0.406	0.73	29.99	3.04	-	-	-	-	-	-
BC-PF-M-800(42-38-20)	42-38-20	800	0.205	0.414	0.98	-	-	-	-	42.75	19.92	2.90×10^{-3}	3.75×10^{-4}
BC-PF-M-900(42-38-20)	42-38-20	900	0.201	0.396	0.73	13.11	0.04	-	-	45.60	12.75	9.05×10^{-4}	2.04×10^{-5}
BC-PF-M-900(32-38-30)	32-38-30	900	0.195	0.365	0.37	0.09	0.00	-	-	41.42	0.11	-	-
BC-PF-M-1000(32-38-30)	32-38-30	1000	0.192	0.376	0.77	4.05	0.86	-	-	41.17	2.65	-	-
BC-PF-N-700(42-38-20)	42-38-20	700	0.198	0.418	0.65	37.42	18.5	-	-	-	-	-	-
BC-PF-N-800(42-38-20)	42-38-20	800	0.209	0.410	0.39	14.42	0.00	4.34	0.00	47.29	19.32	-	-
BC-PF-N-900(42-38-20)	42-38-20	900	0.207	0.401	0.56	19.67	0.22	0.00	0.64	-	-	-	-
BC-PF-L-700(42-38-20)	42-38-20	700	0.205	0.421	0.80	40.6	21.95	30.87	13.85	44.16	19.02	-	-
BC-PF-L-800(42-38-20)	42-38-20	800	0.216	0.416	0.49	33.34	0.00	-	-	48.72	15.18	-	-
BC-PF-L-900(42-38-20)	42-38-20	900	0.215	0.405	0.49	25.38	0.00	-	-	49.55	15.80	-	-
BC-PF-PVA-900(52-38-10)	52-38-30	900	0.213	0.413	0.61	36.26	3.81	8.06	4.79	47.99	17.69	-	-
BC-PF-PVA-700(42-38-20)	42-38-20	700	0.197	0.425	0.82	-	-	31.74	25.47	-	-	-	-
BC-PF-PVA-800(42-38-20)	42-38-20	800	0.226	0.417	0.76	-	-	22.12	14.34	-	-	-	-
BC-PF-PVA-900(32-38-30)	32-38-30	900	0.213	0.399	0.71	23.27	1.43	-	-	47.53	15.46	-	-
BC-PF-AN-800(42-38-20)	42-38-20	800	0.206	0.411	0.46	33.14	0.00	9.05	0.00	-	-	-	-
BC-PF-AN-900(42-38-20)	42-38-20	900	0.207	0.404	0.30	25.64	0.24	-	-	-	-	-	-
BC-PF-Q-800(42-38-20)	42-38-20	800	0.180	0.399	0.96	21.26	3.85	-	-	-	-	-	-
BC-PF-Q-900(42-38-20)	42-38-20	900	0.208	0.390	0.78	11.67	0.00	-	-	36.84	9.65	-	-
BC-PF-900(62-38-0)	62-38-0	900	0.201	0.409	0.63	-	-	-	-	49.87	21.75	1.70×10^{-3}	1.51×10^{-4}
BC-PF-800(52.5-47.5)	52.5-47.5-0	800	0.240	0.430	0.58	-	-	-	-	-	-	3.04×10^{-3}	1.78×10^{-3}
MC-PF-M-600(34-50-16)	34-50-16	600	0.173	0.439	0.99	-	-	-	-	-	-	4.72×10^{-3}	2.29×10^{-3}
LC-PF-M-900(32-38-30)	32-38-30	900	0.207	0.397	0.80	18.68	1.00	-	-	-	-	-	-
PF-AN-700	0-100-5	700	0.215	0.411	1.05	41.77	20.00	-	-	-	-	-	-
PF-ANT-600	0-100-5	600	0.194	0.411	0.34	-	-	11.12	0.00	33.31	12.75	-	-
PF-ANT-700	0-100-5	700	0.218	0.417	0.56	38.51	14.25	-	-	42.72	14.37	-	-
PF-ANT-800	0-100-5	800	0.232	0.411	0.77	37.02	7.55	9.17	4.01	47.71	14.83	-	-
PF-ANT-900	0-100-5	900	0.237	0.390	0.44	-	-	0.00	0.00	46.06	0.00	-	-
PF-ANT-1000	0-100-5	1000	0.232	0.397	0.38	12.78	0.01	-	-	47.31	10.27	-	-
PF-DHA-600	0-100-5	600	0.184	0.411	0.92	32.14	11.07	11.35	5.22	32.9	8.93	-	-
PF-DHA-800	0-100-5	800	0.223	0.406	0.73	-	-	3.86	1.59	45.19	10.47	-	-
PF-DHA-900	0-100-5	900	0.236	0.405	0.85	25.41	2.71	-	-	48.46	8.79	-	-
PF-DHA-1000	0-100-5	1000	0.186	0.384	0.89	4.94	0.39	0.57	0.53	36.59	3.67	8.19×10^{-4}	3.40×10^{-5}
PF-M-900	0-100-5	900	0.107	0.386	0.98	-	-	-	-	-	-	5.54×10^{-5}	3.33×10^{-6}
PF-M-1000	0-100-5	1000	0.115	0.389	0.48	-	-	-	-	-	-	1.05×10^{-4}	3.68×10^{-6}

製造した代表的なMSCの細孔分布を示す。加える有機物質(改質剤)の種類、量と炭化温度を変えることにより、細孔分布は大きく変化しており0.37~0.44nmの範囲でほぼ均一な細孔をもつMSCを製造できていることがわかる。

Table 3.3には本研究で検討に用いたMSCの種類、製造条件、全細孔容積 V_T と細孔分布を正規分布で近似したときの平均細孔径 d と標準偏差 σ の値を一括して示した。Table 3.3中のMSCは、製造した120種類余りのMSCの中から $d=0.365\sim0.439\text{nm}$ 、 $\sigma<0.01\text{nm}$ の範囲にあるものを選び出したものである。ただし、比較のために σ が0.01nmを越えるMSCも1つ含まれている。なお、表中の全ての試料が分子ふるい性を持つとは言えないが、ここでは便宜上、全てをMSCと呼ぶことにする。

3.3.2 MSCを用いたガス分離の可能性

Table 3.3に示したMSCのガス分離操作への適用について検討した。MSCを用いたガス分離には(1)吸着量の差を利用した分離(平衡分離)、(2)拡散速度(吸着速度)の差を利用した分離(速度差分離)がある。ここでは、3組のガスの分離の可能性について、吸着量、拡散速度を測定して検討した。また、MSCの細孔構造(平均細孔径 d 、細孔分布の標準偏差 σ)が分離性能に及ぼす影響について検討した。

(1) プロピレンとプロパンの分離の可能性

まず、プロピレン、プロパンを吸着量の差によって分離する可能性について検討した。プロピレンとプロパンの沸点はそれぞれ -47.0°C 、 -42.1°C と非常に接近しており、蒸留による分離が非常に困難なため、簡便な分離法の開発が望まれている。MSCによってこれらを分離するには、まずプロピレン、プロパンの分子サイズとMSCの細孔径の相対的な大きさが問題となる。プロピレン、プロパンについて種々のモデル⁵⁾⁶⁾によって計算された分子径をTable 3.4に示す。計算法によって異なるが、いずれの計算法でもプロピレンとプロパンの分子径の差は0.01~0.03nm程度とわずかである。

Table 3.4 Molecular dimensions calculated by several methods

Molecule	$D_{LJ}^a)$ [nm]	$D_b^b)$ [nm]	$D_{vis}^c)$ [nm]	$D^d)$ [nm]	$D^e)$ [nm]
Propylene	0.48	0.40	0.49	0.50	0.38
Propane	0.51	0.42	0.51	0.49	0.40
1-Butene	0.52	0.44	-	0.51	0.40
i-Butylene	-	0.44	-	-	0.40
Carbon dioxide	0.40	0.32	0.38	0.28	-
Methene	0.38	0.32	0.34	0.40	0.35

a) calculated from Lennard-Jones constant⁵⁾

b) calculated from van der Waals constant

c) calculated from viscosity data

d) calculated from van der Waals radius, bond length and bond angle

e) calculated using molecular model⁶⁾

はじめに、MSCの平均細孔径 d とプロピレン、プロパンの吸着量($q_{C_3H_6}$ 、 $q_{C_3H_8}$)の関係について検討した。Table 3.3中で細孔容積 $V_T=0.180\times10^{-3}\sim0.236\times10^{-3}\text{m}^3/\text{kg}$ 、 $\sigma<0.01\text{nm}$ を満たすMSCの大部分について $q_{C_3H_6}$ 、 $q_{C_3H_8}$ を測定し、その値とMSCの平均細孔径 d の関係をFig.3.2に示した。プロピレン、プロパンの吸着量は d が小さくなるにつれてともに減少する。分子径の大きいプロパンは $d<0.40\text{nm}$ のMSCにはほとんど吸着されない。一方、プロピレンの吸着量は d が0.41nmより小さくなると大きく減少し、 $d<0.37\text{nm}$ ではほぼ0である。これらの結果から、平均細孔径0.40~0.41nmのMSCでは両者のガスの吸着量に大きな差が現われ、これらは平衡分離に適していると考えられる。ところで、 $d=0.40\sim0.41\text{nm}$ に対するプロパンの吸着量($q_{C_3H_8}$)を詳細に観察すると、 d が同じであっても $q_{C_3H_8}$ には相当量の差がみられる。Fig.3.2中に示したMSCはすべて $\sigma<0.01\text{nm}$ と相当シャープな細孔分布をもっているが、プロピレンとプロパンの分子径の差が非常にわずかなことから両者の分離には分布のシャープさが大きく影響すると考えられる。そこで、 $d=0.411\sim0.413\text{nm}$ のMSCについて分布のシャープさが分離性能にどのように影響するかをFig.3.3に示した。分布がブロードになるにつれて(σ の増加につれて)、 $q_{C_3H_8}$ は増加

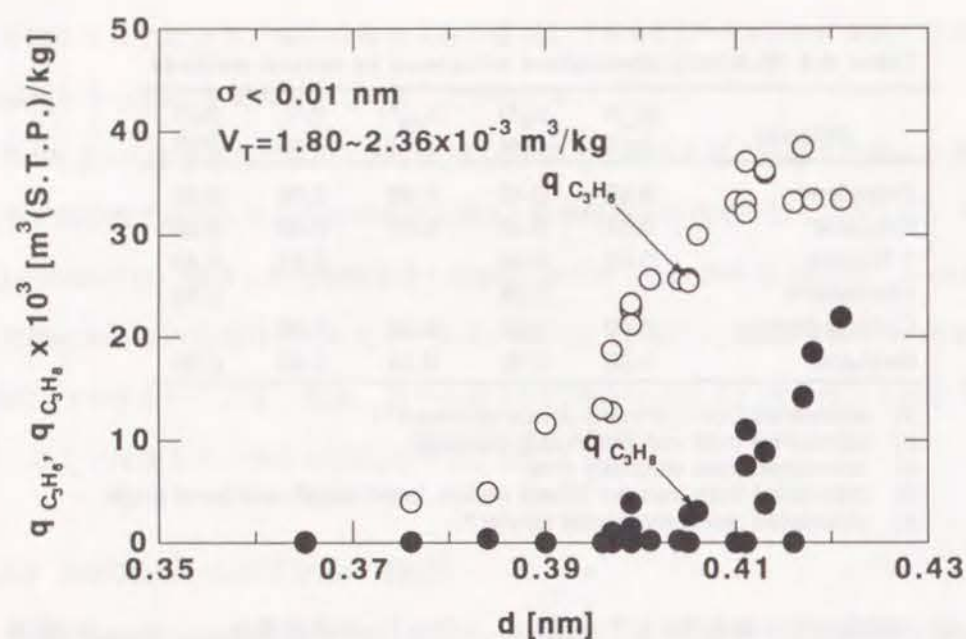


Fig.3.2 MSCの平均細孔径とプロピレン、プロパンの吸着量との関係

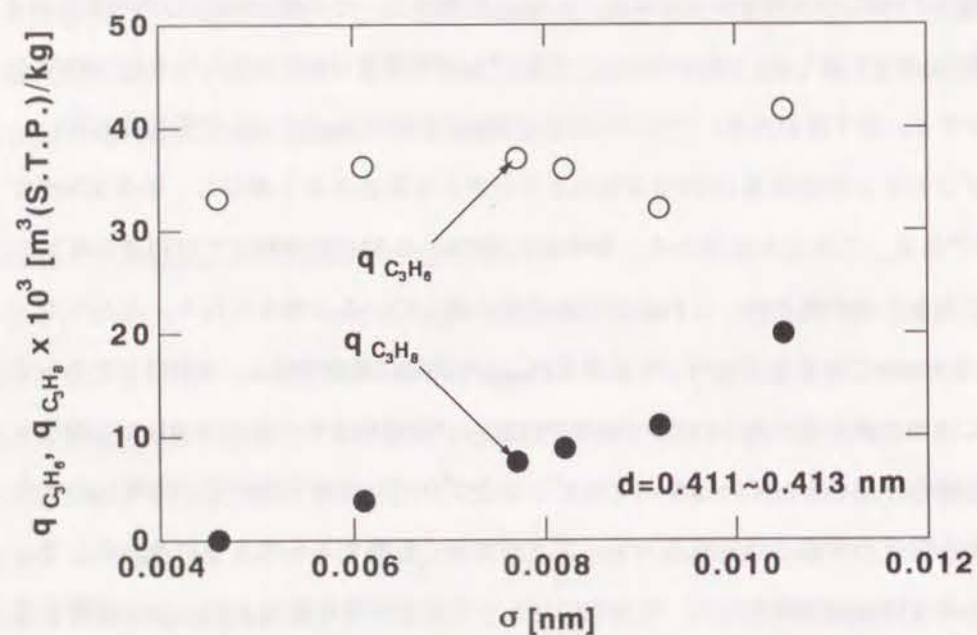


Fig.3.3 MSCの細孔分布のシャープさとプロピレン、プロパンの吸着量との関係

して $\sigma=0.011$ nmでは $q_{C_3H_8}$ の約半分にも達している。一方、 $q_{C_3H_6}$ の値はほとんど変化しない。このことより、MSCの平均細孔径だけでなく分布のシャープさも分離性能に大きく影響し、 $q_{C_3H_6}$ をある程度大きく保ちながら $q_{C_3H_8}$ を0にするには非常にシャープな細孔分布を有するMSCが要求されることがわかった。

以上のことから、プロピレンとプロパンの分離に適したMSCは、平均細孔径が0.41~0.42nm程度でかつ非常にシャープな細孔分布($\sigma<0.005$ nm)をもったものでなければならないこと、提案した方法によってそのようなMSCを製造できることが示された。

(2) 1-ブテン、イソブチレンの分離の可能性

次に、1-ブテンとイソブチレンの分離の可能性について検討した。これらのガスは石油精製のC₄ガス留分であり、この留分を有効利用する際にこれらを分離する必要がある。しかし、沸点はそれぞれ-6.3℃、-6.9℃であり、蒸留による分離はほぼ不可能であるので、現在は反応分離プロセスを利用して分離⁷⁾されており、容易な分離法の開発が望まれている。Table 3.4に示した1-ブテン、イソブチレンの分子径はいずれの計算法によってもほぼ同じであり、MSCを用いた分離を適用するならば、MSCの細孔径を非常に精度良く制御する必要があると考えられる。

Fig.3.4に標準偏差 σ が0.01nm以下のMSCに対する1-ブテン、イソブチレンの吸着量($q_{1-C_4H_8}$ 、 $q_{i-C_4H_8}$)と平均細孔径 d の関係を示した。これらのガスの分子径はほぼ同じであるために、 d が変化しても、両ガスの吸着量の差はあまりない。しかし、 $d=0.41$ nm付近では、いくつかのMSCはイソブチレンは吸着しないが、1-ブテンを吸着していることがわかる。そこで、 $d=0.41$ nm付近のMSC(PF-ANT-600、PF-ANT-800、PF-DHA-600、BC-PF-PVA-900(52-38-10)、BC-PF-AN-800(42-38-20))に注目して、分布のシャープさが分離性能に及ぼす影響を検討した。

Fig.3.5に示すように、 σ が非常に小さな(<0.005 nm)MSC(PF-ANT-600、BC-PF-AN-800)では $q_{i-C_4H_8}$ がほぼ0となった。しかし、 σ が大きくなるにつれて両ガスの吸着量の差は

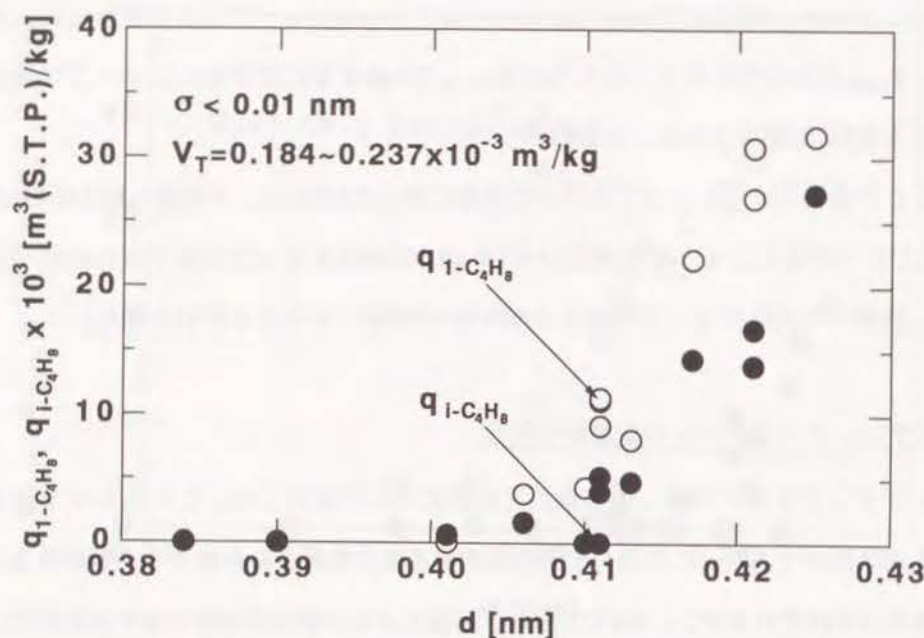


Fig.3.4 MSCの平均細孔径と1-ブテン、イソブチレンの吸着量との関係

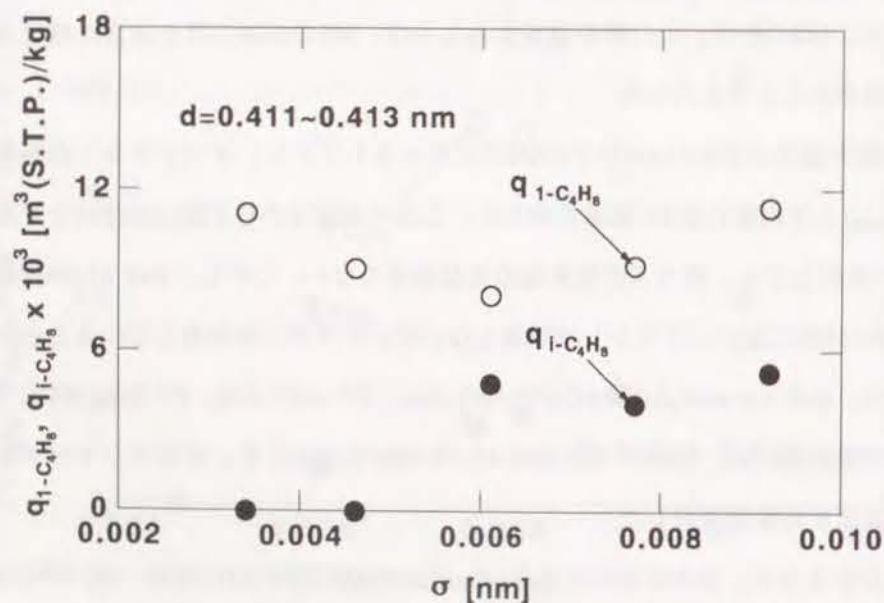


Fig.3.5 MSCの細孔分布のシャープさと1-ブテン、イソブチレンの吸着量との関係

小さくなっている。また、 $q_{1-C_4H_8}$ は σ の値が変化してもそれほど大きく変わらなかった。このように、両ガスを分離できるMSCは非常にシャープな分布をもつ必要があることが明らかとなった。

なお、1-ブテンとイソブチレンの分子径 D_b 、 D_c が0.01nmのオーダーまで一致するのに (Table 3.4)両者の吸着量に差が生じるのは、 D_b の計算では分子を球状と仮定しているため分子形状を正確に反映していないからである。実際、両分子の分子模型を組み立てて長さを計算すると最小径の大きさ(D_j)は0.40nmで同じであるが、最大径の大きさには0.10nm程度の差があることが報告されている⁶⁾。また、MSCの細孔は厳密にはスリット状でなく、またまっすぐではなく屈曲した部分も多く存在すると考えられる。そのために、非常にシャープな分布をもったMSCには1-ブテンは侵入できてもイソブチレンが侵入できないことも十分考えられる。

以上のことから吸着量の差を利用したガス分離には、吸着分子の大きさとMSCの平均細孔径と分布のシャープさが重要な因子であることが明らかとなった。また、吸着分子については分子径のみではなく形状も考慮する必要があることが明らかとなった。

ところで、今までは $q_{1-C_4H_8}$ はある程度の大きさと $q_{i-C_4H_8}$ を0にするようなMSCが平衡分離に適していると考えて議論を進めてきた。しかし、たとえば固定層吸着操作を想定すると、むしろ両ガスの吸着量の差が大きいMSCの方が適していると考えられる。このような観点から、Table 3.3の $q_{1-C_4H_8}$ 、 $q_{i-C_4H_8}$ の値、さらにFig.3.4を注意深く観察すると、B C-PF-L-700($d=0.42$ nm、 $\sigma=0.008$ nm)が $q_{1-C_4H_8}-q_{i-C_4H_8}=17 \times 10^3$ m³/kgで最大の吸着量差を与えている。したがって、操作法によってはこのMSCの方が大きい分離性能を示す可能性があると考えられる。

(3) 二酸化炭素とメタンの分離の可能性

最後に、二酸化炭素とメタンの分離の可能性について検討した。Table 3.4のDを分子径として採用すると二酸化炭素の分子径は0.28nm、メタンの分子径は0.40nmであり、

先の2つの分離系に比べて分子径の違いが大きい。

Fig.3.6に二酸化炭素、メタンの吸着量と平均細孔径 d の関係を示した。図に示したMSCの標準偏差 σ は0.01nm以下である。先の2つの系とは様子が異なり、メタンの分子径よりも大きな $d=0.41$ nm付近でも二酸化炭素、メタンの吸着量に大きな差が見られた。これは、(1)(2)の2つの系では25℃での飽和蒸気圧が互いに近いために d の大きい範囲では吸着量の差はほとんど無いのに対して、二酸化炭素、メタンの場合には飽和蒸気圧がそれぞれ 4.82×10^4 mmHg、 2.65×10^5 mmHgと大きく異なるために吸着量に差が生じている。その意味では二酸化炭素とメタンの分離は比較的容易と言える。 d が0.40nmより小さくなるとメタンの吸着量は減少し、平均細孔径 $d=0.365$ nmのBC-PF-M-900(32-38-30)や $d=0.390$ nmのPF-ANT-900は、二酸化炭素は吸着するがメタンをほとんど吸着しない。これらのMSCを用いることにより吸着量の差を利用して二酸化炭素とメタンを分離できる可能性があることがわかった。

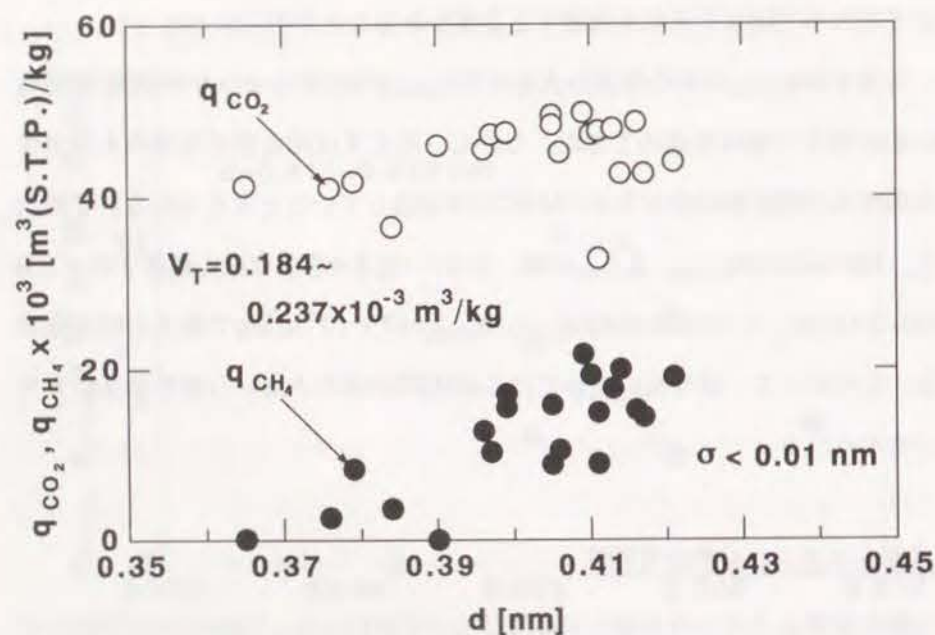


Fig.3.6 MSCの平均細孔径と二酸化炭素、メタンの吸着量との関係

次に、拡散速度の差による分離の可能性について検討した。まず、MSCの平均細孔径と二酸化炭素、メタンの拡散係数の関係をFig.3.7(a)に示した。なお、拡散係数 D は粒子径 r の2乗との比の形で示した。平均細孔径 $d < 0.43$ nmまでは、両者の拡散係数はほぼ一定であるが、 $d < 0.43$ nmになると両拡散係数とも大きく減少して、 $d=0.39$ nmではメタンの拡散係数は $d=0.43$ nmの時の1/1000近くにまで減少している。これは、細孔径が分子径に近づくにつれて細孔壁からの反発力が大きくなるためである。分子径の大きなメタンは、二酸化炭素よりもより大きな反発力を受けるために拡散係数は小さくなる。そのために、Fig.3.7(b)に示したように二酸化炭素とメタンの拡散係数の比は大きくなり、 $d=0.40$ nm付近のBC-PF-M-900(42-38-20)ではその比は40倍を越えている。さらに平均細孔径が小さくなると、二酸化炭素も細孔壁からの反発力を大きく受け拡散係数が大きく減少するために、その比も小さくなっている。このように、二酸化炭素、メタンの拡散係数の比が40倍にもなるMSCを製造できたが、たとえ拡散係数の差(比)が大きくても、二酸化炭素の拡散係数の絶対値が小さいと実用的でない。そこで、 D_{CO_2}/r^2 、 D_{CH_4}/r^2 の値と、実際にPSAによる空気分離に用いられているMSCの酸素、窒素の D_{O_2}/r^2 、 D_{N_2}/r^2 とを比較してみた。鈴木⁸⁾の報告によると、 $D_{O_2}/r^2 = 1.70 \times 10^{-4} s^{-1}$ 、 $D_{N_2}/r^2 = 7.00 \times 10^{-6} s^{-1}$ で、 $D_{O_2}/D_{N_2} = 24$ 程度である。一方、Fig.3.7(b)で最大の D_{CO_2}/D_{CH_4} 値を示したBC-PF-M-900(42-38-20)では、 $D_{CO_2}/r^2 = 9.05 \times 10^{-4} s^{-1}$ 、 $D_{CH_4}/r^2 = 2.04 \times 10^{-5} s^{-1}$ とオーダー的にほぼ等しい。このことから、BC-PF-M-900(42-38-20)を用いると二酸化炭素とメタンを拡散速度の差を利用して分離することもできると判断された。

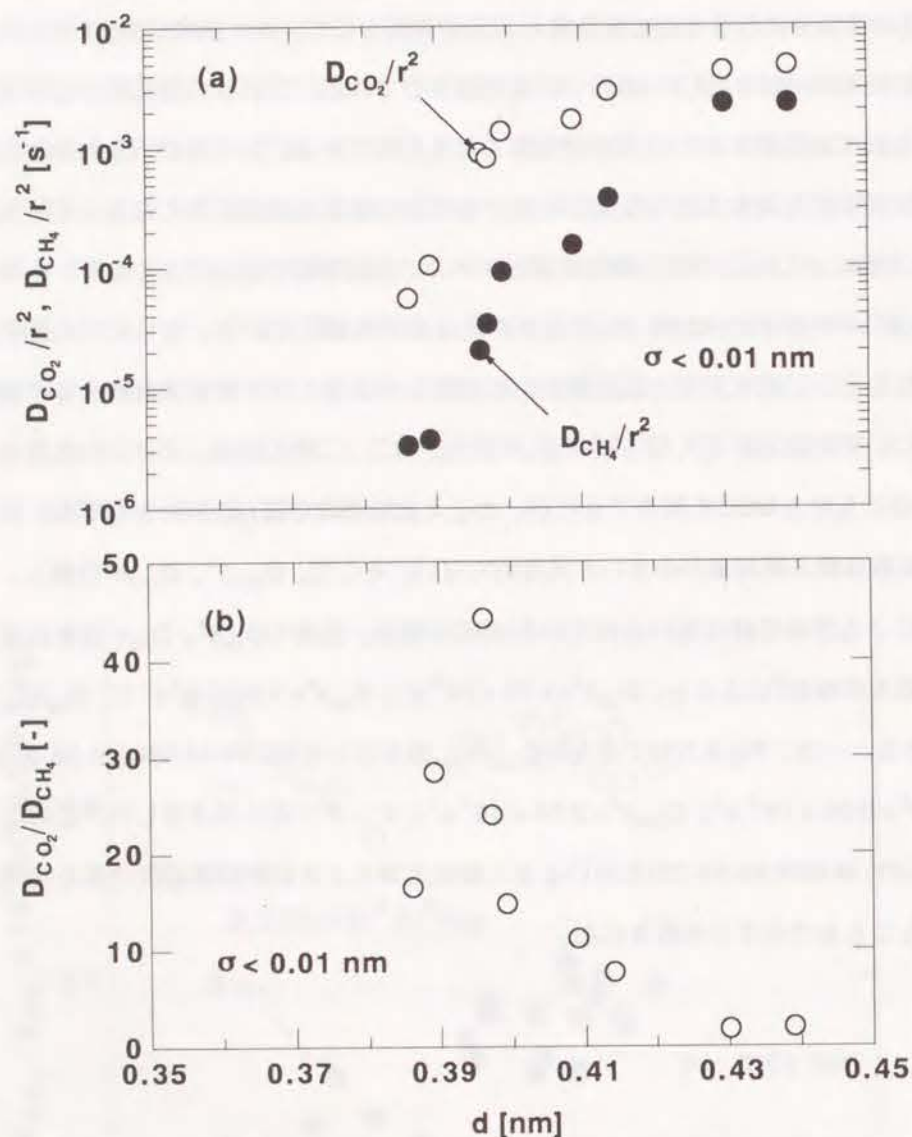


Fig.3.7 MSCの平均細孔径と(a) D_{CO_2}/r^2 、 D_{CH_4}/r^2 、(b) $D_{\text{CO}_2}/D_{\text{CH}_4}$ との関係

3.3.3 MSCと活性炭・ゼオライトとの比較

Table 3.5にMSC、活性炭、ゼオライトの全細孔容積(V_T)についてまとめた。MSCの V_T は活性炭と比較して小さい。このために、ここで測定した各々のガスの活性炭に対する吸着量はMSCのそれと比べて大きい(例: 活性炭の $q_{\text{C}_3\text{H}_8}=87.0 \text{ cc(S.T.P.)}/\text{g}$, $q_{\text{C}_3\text{H}_6}=90.1 \text{ cc(S.T.P.)}/\text{g}$)。しかし、活性炭の場合では吸着量の差が小さいためにガス分離は適していない。

次に、吸着分離に用いられているゼオライトの V_T はここで製造したMSCの V_T とほぼ同じである。このことから、ここで製造したMSCは吸着分離に用いるのに十分な吸着容量を有していると考えられる。また、市販のMSCとも同等の吸着容量を有している。

Table 3.5 Total pore volume

	$V_T \times 10^3 [\text{m}^3/\text{kg}]$
Activated Carbon	0.5~1.2 ⁹⁾
Zeolite 5A	0.186 ⁴⁾
MSC 5A	0.191 ⁴⁾
MSC (This work)	0.1~0.2

3.4 結論

提案した新しいMSC製造法、すなわち石炭、フェノール樹脂をピッチなどの改質剤で改質してから炭化する方法によって製造したMSCの、(1)プロピレンとプロパン、(2)1-ブテンとイソブチレン、(3)二酸化炭素とメタンの分離への適用の可能性を検討した。その結果、すべての場合について吸着量の差による分離が可能と考えられるMSCを製造できた。また、(3)については拡散速度の差を利用した分離に適用できるMSCを製造できた。(1)、(2)の分離については細孔径分布の精密な制御が必要であったが、本方法によると石炭、フェノール樹脂と改質剤との組み合わせ、混合比を変化させることにより様々な細孔構造を有するMSCが製造できるので、十分その要求を満たすことができた。本法で製造したMSCはここに示した以外の分離系へも十分適用可能であると考えられる。

【この章で用いた略号・記号一覧】

AN	アセナフチレン	ANT	アントラセン
BC	パイドリー炭	MC	モーエル炭
DHA	ジヒドロアントラセン	LC	ロイヤング炭
L、M、N、Q	ピッチ	PVA	ポリビニルアルコール
D	ファンデルワールス半径、分子結合距離、結合角から計算した分子径[nm]		
D_b	ファンデルワールス定数のbの値から計算した分子径 [nm]		
D_c	分子模型から求めた分子径 [nm]		
D_{CO_2}	二酸化炭素の拡散係数 [m^2/s]		
D_{LJ}	Lennard-Jones 定数から計算した分子径 [nm]		
D_{N_2}	窒素の拡散係数 [m^2/s]		
D_{vis}	粘度から計算した分子径 [nm]		
d	平均細孔径 [nm]	q_i	i成分の吸着量 [m^3/kg]
r	粒子半径 [m]	T_F	炭化最終温度 [$^{\circ}C$]
V_T	全細孔容積 [m^3/kg]	W_0	極限吸着容積 [m^3/kg]
σ	標準偏差 [nm]		

【参考文献】

- 1) C.E.Dryden and W.B.Kay, *Ind. & Eng. Chem.*, **46**, 2294 (1954)
- 2) 笠岡成光、阪田祐作、田中栄治、内藤龍之介、日化, No.6, 990 (1987)
- 3) 中野義夫、常重保則、清水秀紀、加藤健司、化学工学論文集, **15**, 489 (1989)
- 4) 結城伸治、北川浩、燃協誌, **60**, 46 (1981)
- 5) Hirschfelder.J.O., Curtiss.C.F., Bird.R.B., "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley & Sons, Inc., New York(1954)
- 6) 武田薬品工業株式会社化学品事業部 "分子サイズモレキュラーシービングカーボンの分子ふるい作用"
- 7) 井口隆、荒木正志、ペトロテック, **11**, 1029 (1988)
- 8) 鈴木謙一郎、ケミカルエンジニアリング, **6**, 86 (1979)
- 9) 鈴木謙一郎、北川 浩、"圧力スイングサイクルシステム"、講談社

第4章 分子ふるい炭素(MSC)を担体とする形状選択性触媒の開発

4.1 緒言

分子ふるい炭素(MSC)は、数オングストローム程度の均一な細孔を有する新しいタイプの活性炭であり、細孔径より小さな分子のみがMSCの内部へ侵入することができる特性、いわゆる分子ふるい効果を有している。この特性を生かして、MSCはPSAプロセスなどの種々のガス分離プロセスに用いられている。一方、同様に分子ふるい効果を示すものとしてゼオライト(MSZ)がある。MSZは形状選択性を示す触媒としてよく知られている。しかし、MSCは触媒、あるいは触媒の担体としてはあまり利用されていない。これは、MSCとMSZの表面特性の違いにもよるが、大きな理由はシャープな分布を有するMSCの製造法が確立されていなかったためであると考えられる。

分子ふるい性を有する触媒や触媒担体を用いることにより、一般に3つのタイプの形状選択性が期待できる。第1は、いくつかの物質から成る反応成分から細孔に侵入できる分子径の小さな物質のみ触媒作用を示す反応物規制である。初期のMSC触媒の研究はこの反応物規制に基づく選択性を活用しており¹⁾、SchmittやWalker²⁾らは、白金を担持したMSCを用いて3-メチル-1-ブテンと1-ブテンの混合物を反応物質として、1-ブテンの選択的水素化に成功した。他に、狭い細孔内で反応が起こる場合、かきの大きな遷移状態を必要とする反応が立体障害によって抑制される遷移状態規制と分子径の大きな生成物の生成が抑制される反応生成物規制がある。これらの選択性により反応生成物分布をコントロールすることができるために非常に有用である。Moreno-Castillaらは³⁾鉄を担持したMSCをFischer-Tropsch反応に用いて、反応生成物の制御を試みたが完全には成功していない。Foleyは⁴⁾薄いCMS(Carbon Molecular Sieve)膜で無機酸化物触媒粒子をコーティングして選択性を有する触媒を調製した。この触媒はIOM-CMS(Inorganic Oxide-Modified Carbon Molecular Sieve)と呼ばれる。このIOMとしてFe-K/SiO₂を用い

てFoleyはFischer-Tropsch反応の生成物中の C_1 - C_4 成分の割合を向上させた。これは、Fe-K/SiO₂で生成した大きな分子が、CMSの膜を透過することが出来ないためで、生成物規制による選択性が実現されている。Foleyの研究は大変興味深い、ここではMSC自身が遷移状態規制、反応生成物規制を示す触媒、あるいは触媒担体として用いられるかどうか注目して検討する。

第1章に示したように、本研究においてピッチで改質した石炭からMSCを製造する新しい方法を提出した。この方法により、0.37~0.43nm付近にシャープな細孔を有するMSCを製造できる。この章では、ニッケルを担持したMSCを用いたメタノール分解反応により、遷移状態規制を示す触媒担体としてのMSCの可能性について検討した。

4.2 実験

4.2.1 触媒担体としてのMSCと活性炭の製造

用いた石炭はインドネシア産のバイドリー炭(C%=72.3%(d.a.f.))、改質剤として用いたピッチはM(軟化点80℃)である。第1章に示したのと同様の方法によりMSCを製造した。その時の炭化条件は昇温速度10℃/minで、最終到達温度 T_F は600~900℃の範囲で変化した。

製造したMSCの一部は、賦活温度800℃で水蒸気賦活を行った。賦活したMSCをここでは活性炭(AC)と呼ぶことにする。ACは触媒担体の細孔分布の影響について検討するために用いた。賦活の度合いは賦活による重量減少のパーセントで表し、AC(15)のようにACの後ろの()内にそれを表記した。比較のために市販の活性炭(白鷺 武田薬品工業)も用いた。

4.2.2 ニッケル担持MSCとニッケル担持活性炭の調製

触媒の調製には2つの方法を用いた。1つは混合法(M-Method)、もう1つは含浸法(I-Method)である。M-Methodの場合、MSCの製造の際にニッケルを混合した。つまり、フェ

ノール樹脂生成に用いるホルムアルデヒドにあらかじめ既知量の硝酸ニッケルを溶かしておいた。この方法によって調製された触媒をMSC-Ni-Mixと表記する。一方、I-Methodの場合、1mol/lの硝酸ニッケル水溶液からMSC、ACにNiを含浸担持した。I-Methodにより調製された触媒はMSC-Ni-Imp、AC-Ni-Impと表記する。

ニッケルの担持量は4~10wt%で変化させた。担持量が必要な場合には、MSC-Ni-Mix-8.3のようにサンプル名の最後に表記することにする。

4.3 触媒のキャラクタリゼーション

4.3.1 細孔容積分布

細孔容積分布は第1章~第3章までと同様の方法で測定した。そして、細孔容積分布を正規分布で近似して、平均細孔径Dと細孔分布の標準偏差 σ を求めた。D、 σ の値は触媒の細孔構造の違いについて議論する場合に用いた。

4.3.2 水素吸着量とニッケル粒子径

ニッケルの活性度を評価するために、各触媒への100℃での水素吸着量をパルス法により測定した。触媒は吸着量測定前に400℃で2時間水素還元を行った後、窒素雰囲気下で100℃まで冷却してから測定に供した。

ニッケル粒子径は、X線回折装置(XRD-610 島津製作所)によるX線回折パターンからScherrerの式を用いて計算した。Table 4.1にここで調製した触媒の物性をまとめた。

4.3.3 メタノール分解反応

粒径0.9~1.1mmの触媒0.5gを内径8.0mmの石英製反応管に充填し、400℃、2時間水素気流中で還元した。その後、メタノール蒸気をヘリウムに同伴させて反応管下部から導入して分解反応を行った。この時のメタノール蒸気分圧は0.35atmとした。分解温度は主に400℃としたが、一部の試料については分解温度の影響を検討するために350~

Table 4.1 Preparation conditions and properties of the catalysts

Catalyst	Preparation conditions		Properties of the catalyst		
	Mixing ratio of coal-PF-pitch	TF [°C]	Average pore diameter [nm] D	H ₂ uptake [μmol/g]	Ni particle diameter [nm]
A MSC-Ni-Mix-10.1	52-38-10	700	0.44	1.99	14.0
B MSC-Ni-Mix-10.5	42-38-20	600	0.46	2.48	7.0
C MSC-Ni-Mix-4.7	32-38-30	900	0.38	0.00	20.3
D MSC-Ni-Mix-4.5	22-38-40	700	0.41	0.09	9.7
E MSC-Ni-Imp-5.8	32-38-30	900	0.38	0.08	-
F MSC-Ni-Mix-9.8	52.5-47.5-0	700	0.46	1.27	16.7
G MSC-Ni-Mix-11.0	42-38-20	700	0.43	0.71	12.1
H MSC-Ni-Mix-10.1	32-38-30	600	0.42	0.48	5.8
I MSC-Ni-Mix-8.3	32-38-30	700	0.41	0.18	9.5
J AC(16)-Ni-Imp-6.3*			1.56***	0.40	25.2
K AC(34)-Ni-Imp-6.5*			-	1.08	21.8
L AC(38)-Ni-Imp-7.0*			0.59	3.97	18.2
M AC(82)-Ni-Imp-7.2*			2.73***	5.13	13.4
N AC-Ni-Imp-7.3**			1.27***	6.38	10.2

*) These were prepared by steam activation of MSC. The numbers in brackets represent the % burn-off

**) This was a commercial activated carbon.

***) Calculated by using N₂ adsorption isotherm data at 77.4K

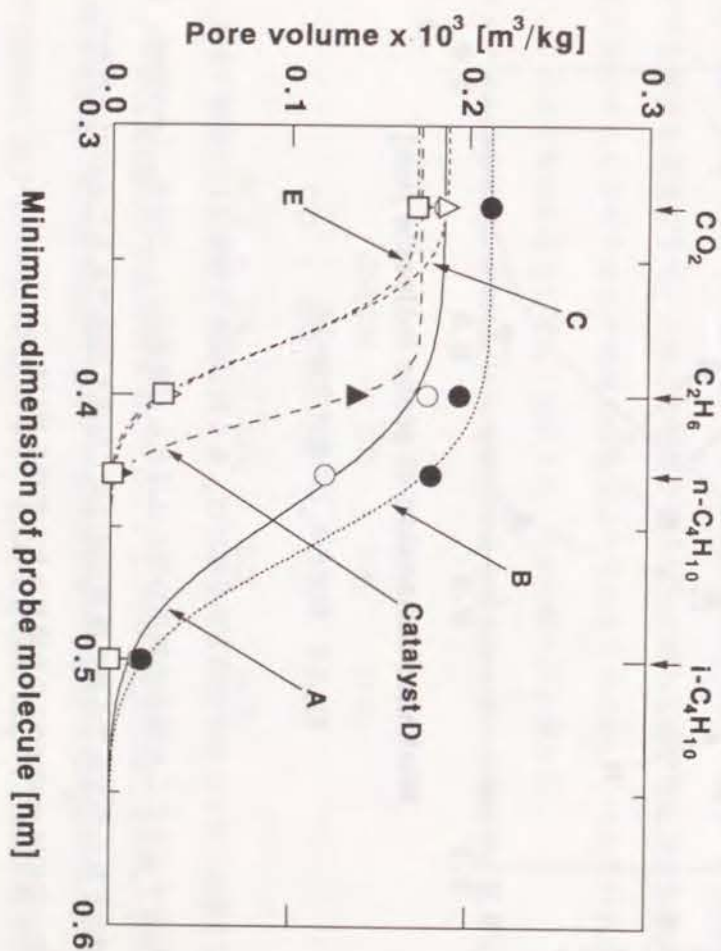


Fig.4.1 触媒A~Eの細孔容積分布

450°Cの間での実験も行った。メタノール供給量(F_{M0})と触媒量(W_0)の比 W_0/F_{M0} は9.94~28 7g-cat/h/molの間で、 W_0 一定(0.5g)の条件下で変化させた。未反応のメタノールと生成物の分析はPorapak Q(80-100 mesh)を充填剤に用いてガスクロマトグラフ(GC-14A 島津製作所)により行った。

4.4 結果と考察

4.4.1 触媒の細孔容積分布

Fig.4.1、Fig.4.2に種々の条件で製造した触媒の細孔容積分布を示した。ここで、吸着に用いた各々のガスの極限吸着容積をそのガスの最小分子径に対してプロットしている。図中の曲線は、この細孔分布を正規分布で近似した時の計算線である。AC-Niの触媒J~N(を除く)の細孔分布はMSC-Niよりかなりブロードであるためにここには図示できなかった。

MSC-Niである触媒A~Iの細孔分布は非常にシャープで細孔の大部分はイソブタンがほとんど吸着できない0.5nmより小さい。また、触媒調製の際の炭化温度(T_c)、石炭、フェノール樹脂、ピッチの混合比を変化させることにより、平均細孔径を0.38~0.46nmの範囲で変化させることができています。一方、AC-Niの触媒Lの細孔分布はかなりブロードな分布となっており、賦活することにより細孔がかなり広げられることがわかる。

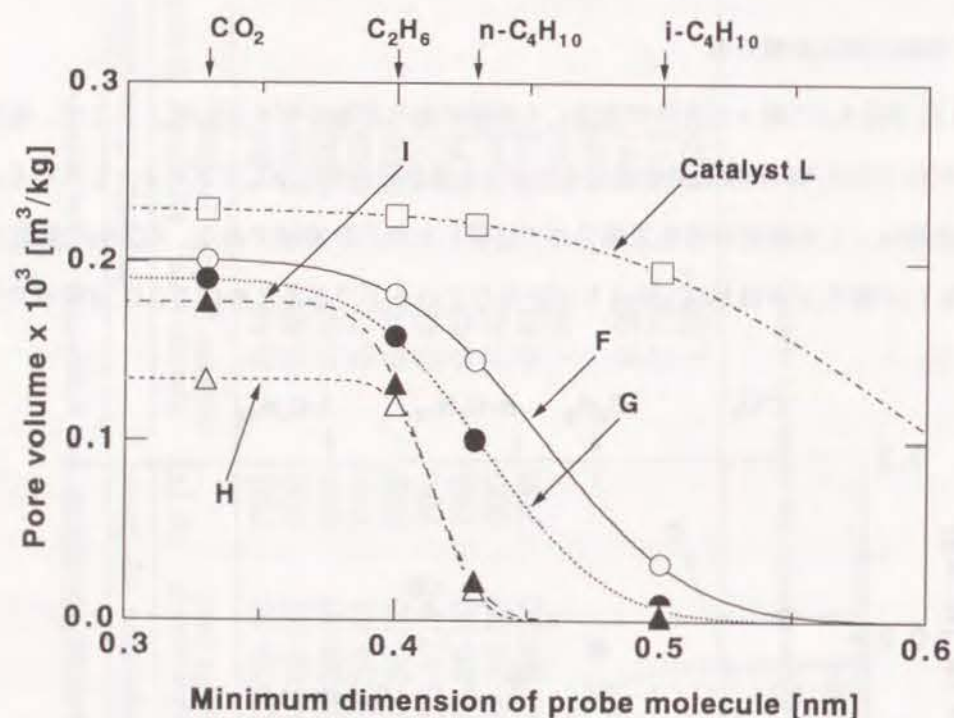


Fig.4.2 触媒F~I, Lの細孔容積分布

触媒CとEは、ニッケルの担持方法を除けば、全く同じ条件で調製された触媒である。Fig.4.1に示すようにこの両者の細孔分布にはほとんど差がない。つまり、I-method、M-methodのどちらの方法でも細孔構造がほぼ同じ触媒を調製することができたので、ここでは、主にM-methodにより調製された触媒を用いた。

4.4.2 触媒の活性

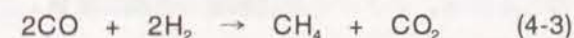
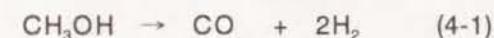
X線回折法により測定されたニッケル粒子径をTable 4.1にまとめた。ニッケル粒子径は触媒の調製条件により5.8~20.8nmの範囲で変化している。しかしながら、この値は触媒の細孔径と比較してずっと大きい。粒子径の大きなニッケルは触媒として有効に働かず⁵⁾⁶⁾⁷⁾、高分散したニッケルのみが有効であると考えられる。そこで、ニッケル粒子径よりも水素吸着量のほうが触媒活性の良い指標であると考えられる⁸⁾。水素吸着量は触媒により0.09~6.38 $\mu\text{mol/g}$ の範囲で変化している。メタノール分解反応の選択性と触媒活性の関係については、後ほど述べる。

4.4.3 メタノール分解反応

(1) メタノール分解反応における選択性

4.4.1で述べたように、平均細孔径が0.35~0.45nmの範囲で非常にシャープな細孔分布を有する触媒を調製できた。これらの触媒がある反応に対して選択性を示すためには、反応に関与する分子の大きさが触媒の細孔径よりも小さなものがいっくつかなければならない。このような反応系としてここではメタノール分解反応を選んだ。

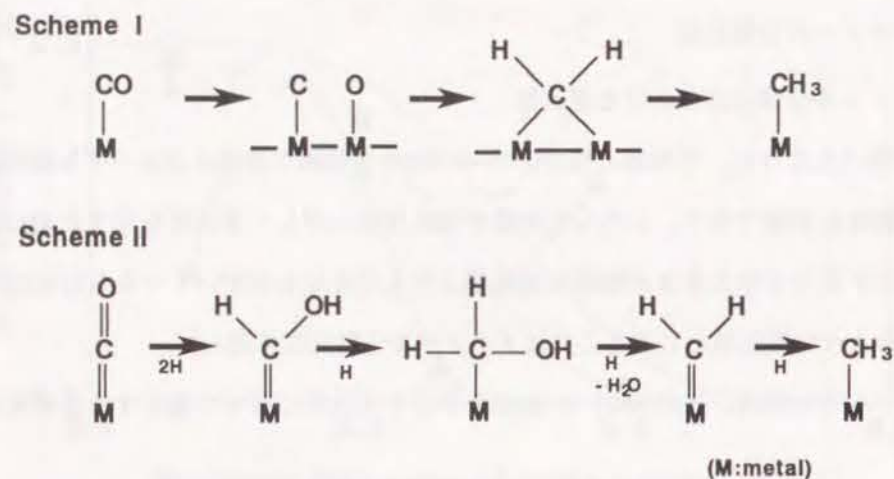
メタノールの分解は、次の(4-1)~(4-3)に示すような反応に従って進行すると考えられている。



メタノールは最初COとH₂に分解する。そして、このCOとH₂が反応してCH₄、CO₂、H₂Oを生成する。これらの反応に関与する各成分の最小分子径⁹⁾はCH₃OHが0.40nm、COが0.28nm、H₂が0.24nm、CH₄が0.40nm、H₂Oが0.28nm、CO₂が0.28nmであるので、CH₃OH分子が最大である。

したがって、メタノール分解反応においてある種の触媒が形状選択性を示すとすれば、それは遷移状態規制である。なぜなら、メタノールが侵入できる触媒には、(4-1)~(4-3)の反応に関与する全ての分子が侵入できるからである。

反応(4-2)(4-3)で示されるメタン化反応に関して、いくつかの反応機構が提出されている。その1つにFischerやCraxfordらが提出したカーバイド説¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾がある。この理論では、COは金属上に還元されてカーバイドを形成し、このカーバイドが水素と反応してスキームIのようにしてCH₄を生成する。森ら¹³⁾によって提出された機構は、ホルミル(M-CHO)、ヒドロキシカルベン(M-CHOH)のような中間体が存在するとしている¹⁴⁾。(スキームII)



どちらの反応機構かは明らかでないが、CH₄はいくつかの中間体を経由して生成されることは明らかである。このことから、メタノールは触媒の内部に拡散して分解するが、メタン生成のための中間体の生成が細孔内で規制されメタンが生成しないことが予想される。

反応(4-1)~(4-3)に対する反応進行度を、 ξ_1 、 ξ_2 、 ξ_3 とする。この時、 ξ_1/F_{A0} はメタノールの反応率(X_{MeOH})、 $(\xi_2 + \xi_3)/F_{A0}$ はメタンの収率(Y_{CH_4})を表す。

MSC-Ni、AC-Niを用いたメタノール分解反応実験を行う前にいくつかの予備実験を行

った。まず、ニッケルを担持しない、MSCとACを用いてメタノールの分解反応を行った。その結果、メタノールは分解せず、メタノール分解反応にはニッケルが必要であり、MSCとACは主として触媒担体として機能することを確認した。しかし、ニッケル担持量を4~10%の間で変化させても触媒活性にはほとんど影響がなかった。

次に、触媒はFig.4.3に示すように10時間以上活性を保つことを確認した。そこで、それぞれの触媒の活性を反応時間5時間における活性で評価することにした。

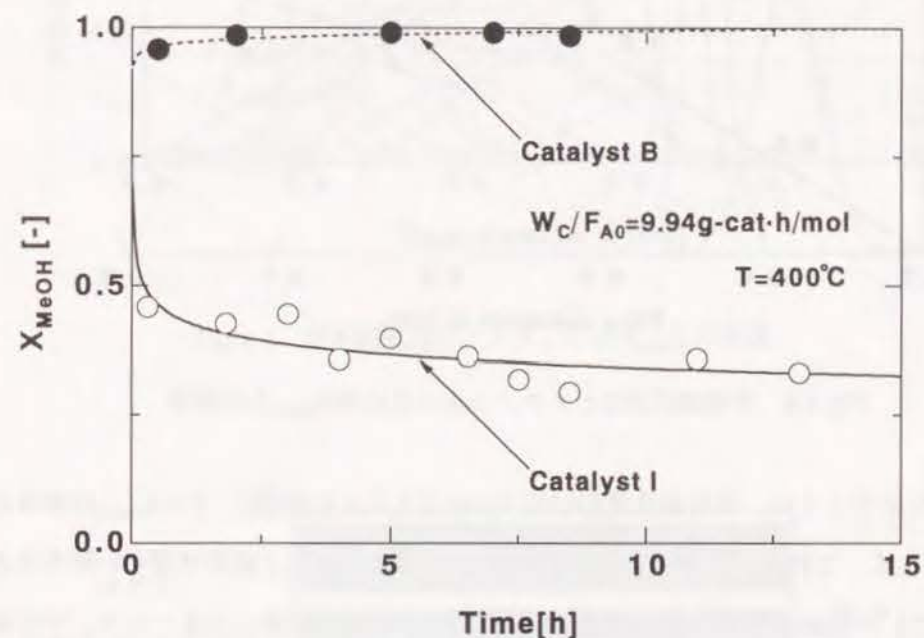


Fig.4.3 触媒活性の経時変化

(2) 選択率に及ぼす触媒の細孔分布の影響

Fig.4.4とFig.4.5に触媒の細孔分布が X_{MeOH} 、 Y_{CH_4} に及ぼす影響について示す。細孔分布の影響をわかりやすくするために正規分布で近似した各々の触媒の細孔分布曲線を X_{MeOH} 、 Y_{CH_4} に対して示した。Fig.4.1、Fig.4.2に示したように触媒A~IIはシャープな分布であることがわかる。一方、触媒Lはかなりブロードな細孔分布をしていることがわかる。触媒M、

Nは平均細孔径や σ の値が、かなり大きくここには示すことができなかった。

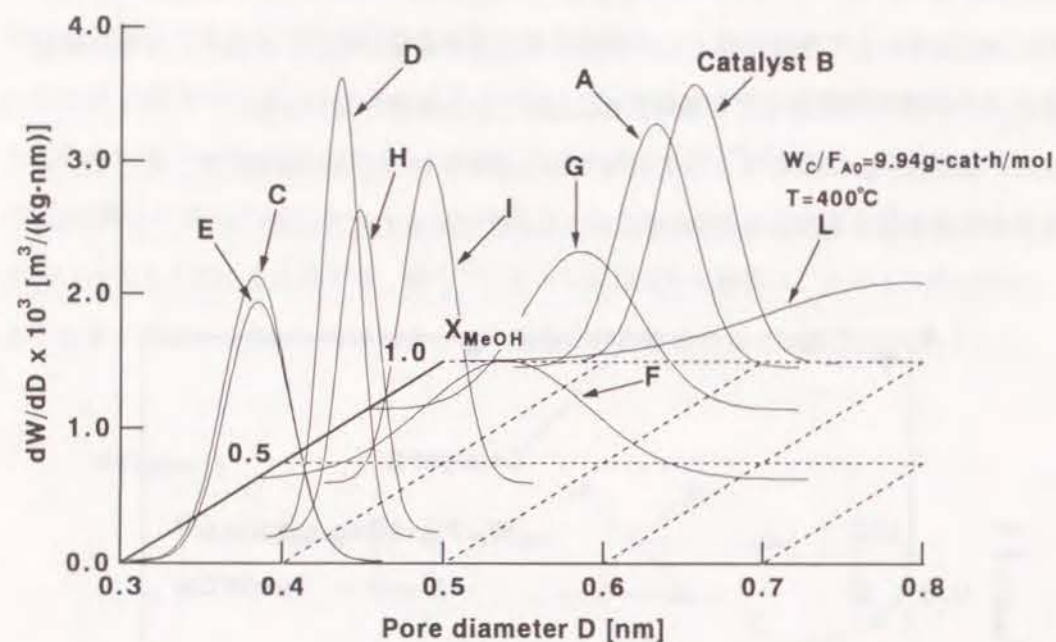


Fig.4.4 平均細孔径Dとメタノールの反応率 X_{MeOH} との関係

Fig.4.4に示すように、平均細孔径(D)が0.40nmより小さな触媒C、Eの X_{MeOH} の値はほとんど0である。これは、メタノール分子が触媒C、Eにほとんど侵入できないからである。そして、平均細孔径が0.40nmを越えると、 X_{MeOH} の値は急激に大きくなり、平均細孔径が0.45nm程度の触媒A、Bではその値はほぼ1である。また、平均細孔径が0.59nmである触媒Lも X_{MeOH} の値は1である。一方、 Y_{CH_4} の値は、Fig.4.5に示すように平均細孔径が0.45nm以下の触媒A~Iの場合はほとんど0である。そして、平均細孔径が0.59nmである触媒Lの Y_{CH_4} の値は、0.76である。ここには、示していないが、平均細孔径がここに示した触媒よりもずっと大きい触媒M、Nの X_{MeOH} 、 Y_{CH_4} の値はどちらも1であった。

以上の結果から、平均細孔径が0.45nm付近で、非常にシャープな分布を有する触媒A、Bのような触媒を用いることにより、メタノールの分解だけを促進させることが可能で

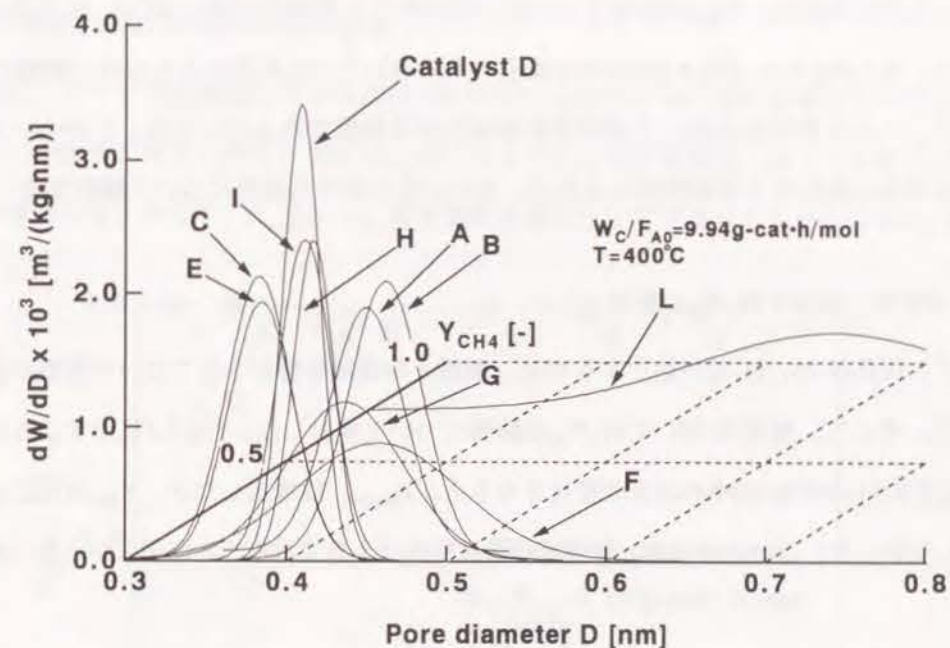


Fig.4.5 平均細孔径Dとメタン収率 Y_{CH_4} との関係

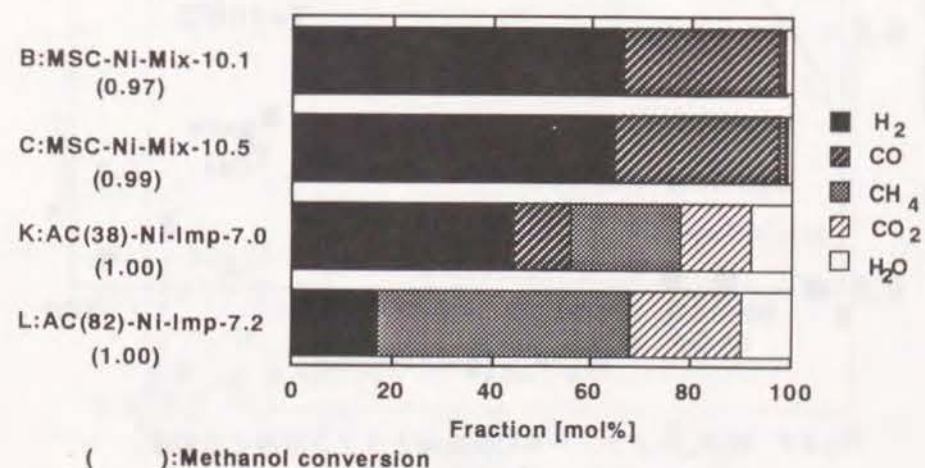


Fig.4.6 MSC-NiとAC-Niの生成物分布

あることが示された。Fig.4.6に示すように、その時の生成物の大部分はCO、H₂である。つまり、もしFig.4.4、Fig.4.5の結果が細孔分布の違いだけに起因するならば、触媒A、Bはメタノール分解反応において遷移状態規制を示す触媒であるといえる。しかし、これ以外の理由に起因する可能性があるため、次にいくつかの可能性について検討する。

(3) 選択性に及ぼす W_c/F_{A0} の影響

まず、反応(4-2)、(4-3)が進行するのに、触媒との接触時間が十分でない可能性が考えられる。そこで、触媒Iを用いて W_c/F_{A0} の影響について検討した。Fig.4.7に示すように、 W_c/F_{A0} を9.94~287g-cat·h/molまで変化させると、 X_{MeOH} は増加したが、 Y_{CH4} はほとんど変化しなかった。このことより、触媒との接触時間は十分であることが明らかとなった。

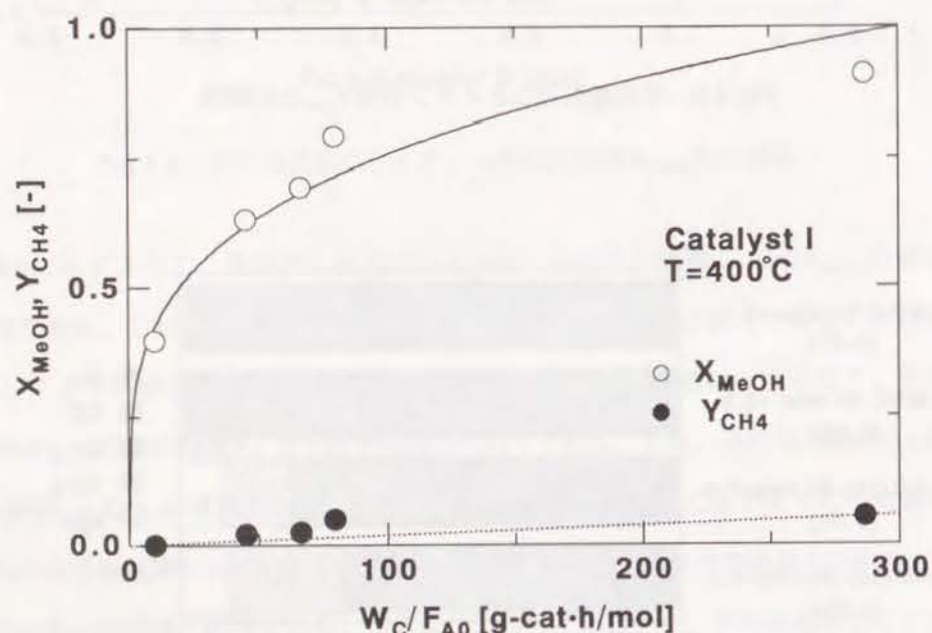


Fig.4.7 W_c/F_{A0} とメタノールの反応率とメタン収率との関係

(4) 選択性に及ぼす触媒活性の影響

次に、ニッケルの触媒活性が反応(4-1)~(4-3)の相対的な進行度に影響するのではないかという批判が考えられる。先にも、述べたように水素吸着量は、ニッケル粒子の活性の指標である。そこで、 X_{MeOH} 、 Y_{CH4} を水素吸着量に対してプロットしたものをFig.4.8に示した。

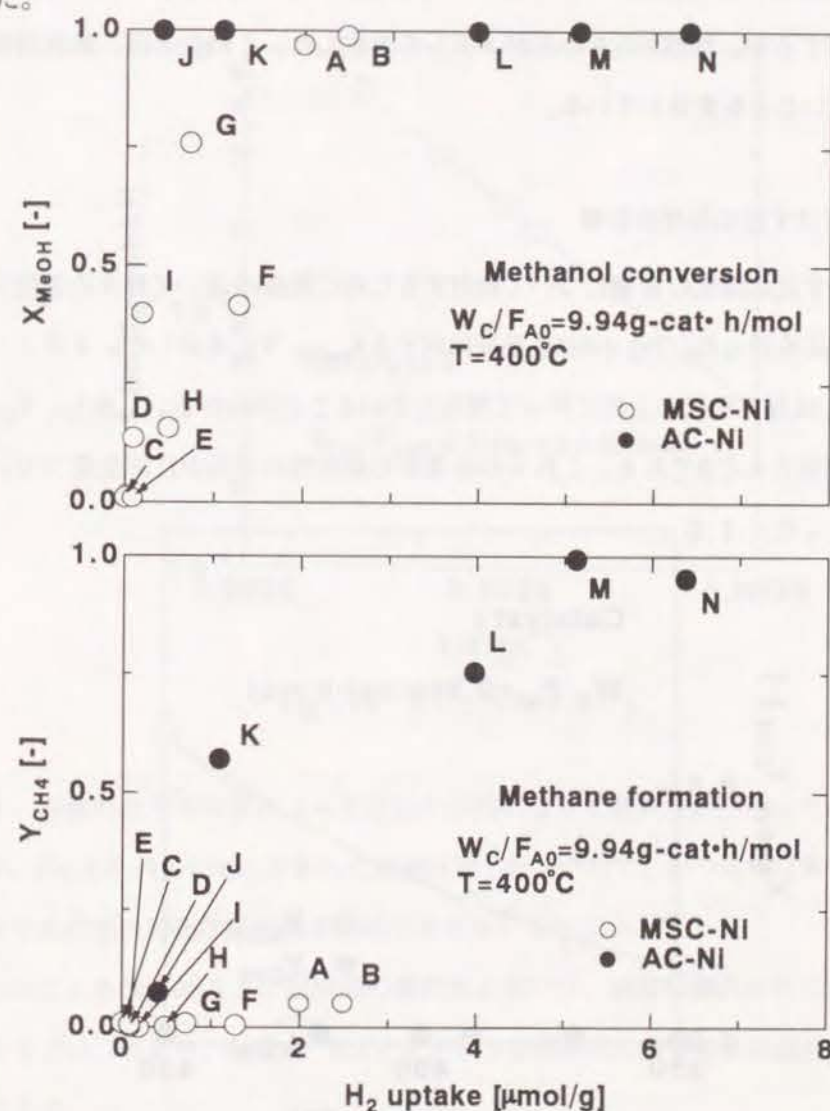


Fig.4.8 水素吸着量とメタノール反応率およびメタン収率との関係

X_{MeOH} の値は、水素吸着量の増加にともない増加する傾向にある。水素吸着量が $2\mu\text{mol/g}$ をこえると X_{MeOH} は1となりメタノールが完全に分解している。しかし、 Y_{CH_4} の値は水素吸着量と良好な相関関係は見られない。つまり、触媒Fの Y_{CH_4} の値はほとんど0であるのに対して、触媒Fとほぼ同じ水素吸着量である触媒Kの Y_{CH_4} の値は0.57である。言い換えれば、水素吸着量がほぼ等しいことから、活性もほぼ等しいと考えられる両触媒はメタノールを分解するが、触媒Kの方のみがメタンを生成した。このことは、触媒活性が選択性に関係ないことを意味している。

(5) 選択性に及ぼす反応温度の影響

選択性に及ぼす反応温度の影響について検討するために触媒Iを用いて種々の温度でメタノール分解反応を行った。Fig.4.9に各温度に対する X_{MeOH} 、 Y_{CH_4} を示した。メタノールの分解速度 X_{MeOH} は反応温度の上昇に伴って増加していることがわかる。しかし、 Y_{CH_4} はすべての温度でほとんど0である。これらの結果から選択性の原因が反応温度でないことが明らかとなった。

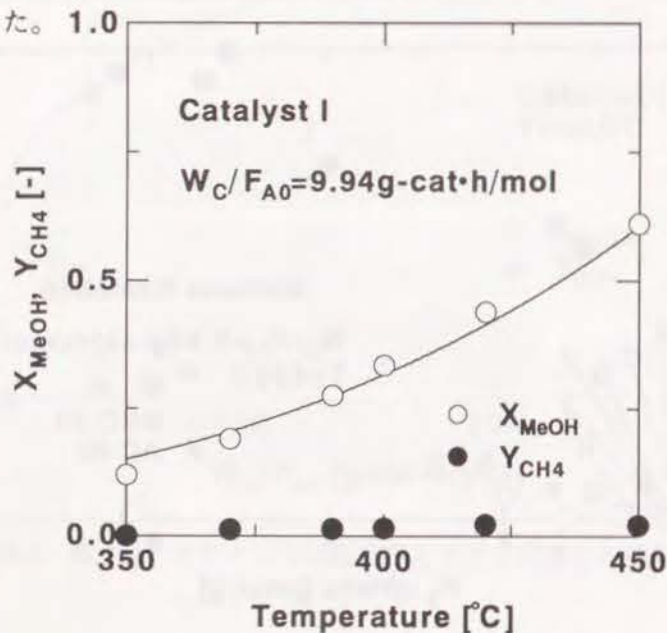


Fig.4.9 反応温度とメタノール反応率およびメタン収率との関係

Fig.4.9のデータを用いてメタノール分解反応の活性化エネルギーを計算した。反応(4-1)の反応速度がメタノールに対して1次であると仮定して得られた反応速度定数のアレニウスプロットをFig.4.10に示す。傾きから活性化エネルギーが、87.1kJ/molという値が得られた。この値は、Yasumoriらが報告した76.6kJ/mol^[5]に近い。

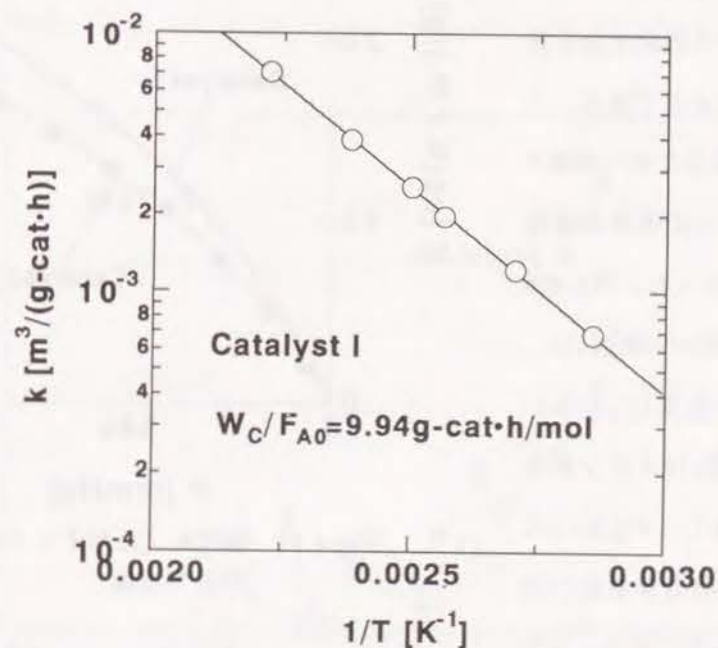


Fig.4.10 アレニウスプロット

また、担体の化学的性質のような要因が原因になって選択性が出現した可能性も存在するが、Fig.4.4~Fig.4.10に示された触媒は同じ出発原料で、かつ同様な条件で調製されているために担体の化学的性質が原因と考えなくてもよい。

以上のことをまとめると、触媒間の選択性の違いは、触媒の細孔分布に起因していると考えてよい。つまり、触媒A、Bはメタノール分解反応に対して形状選択性を示したと結論できる。

(6) 生成物規制か遷移状態規制かについて

先にも、述べたようにメタノール分解反応における形状選択性は、遷移状態規制に基づく。その理由は、メタンの最小分子径は0.40nmでありメタノールの最小分子径とほぼ同じであるからである。このことを、確かめるために触媒AとLに対するメタンの吸着等温線を測定し比較を行った。Fig.4.5に示すように、触媒Aの場合には、メタンをほとんど生成していないのに対して、触媒Lはメタンを生成している。しかし、Fig.4.11に示すように2つの吸着等温線には大きな差はなかった。また、この2つの触媒への25℃でのメタンの拡散速度を測定した結果、触媒Aの場合 $5.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、触媒Lの場合 $1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり、ほぼ同じオーダーの拡散速度であった。

いままでの議論に基づく、ここで調整された触媒のいくつかは、メタノール分解反応に用いた場合、遷移状態規制に基づく選択性を示すと結論できよう。しかし、中間体が細孔内に存在するかどうか。このような小さな細孔内に活性なニッケル粒子が存在するかどうかなどの疑問がある。これらの疑問に関して、確固たる回答はできない。しかし、Fig.4.12に示したMSCの平均細孔径と水素吸着量の関係がその答を暗示している。

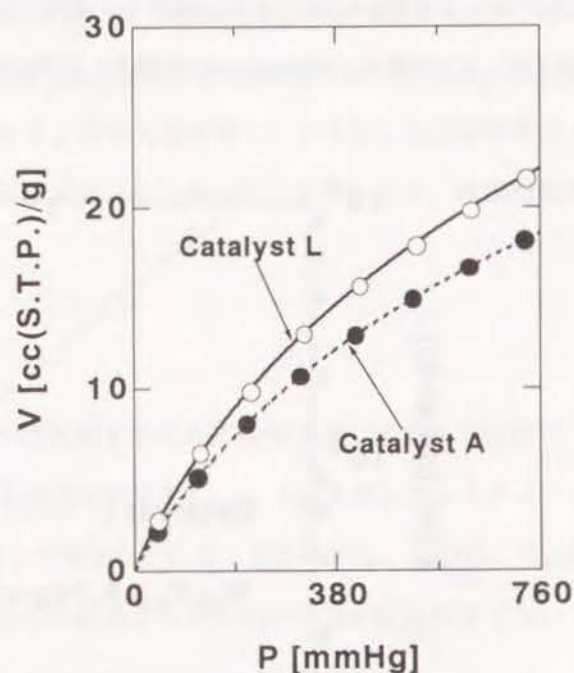


Fig.4.11 触媒A, Lに対するメタンの吸着等温線

Fig.4.12から水素吸着量は明らかにMSCの平均細孔径の増加にともない増加している。また、Fig.4.8に示すようにメタノールの反応率(X_{MeOH})は水素吸着量の増加にともない増加している。これらのことから、メタノールは細孔内で分解しており、ニッケル粒子は細孔内に存在していると考えられ、中間体も細孔内に存在すると考えられる。しかし、細孔の小さな場合には、立体障害により中間体が生成しないためにメタンが生成しなかったと考えられる。

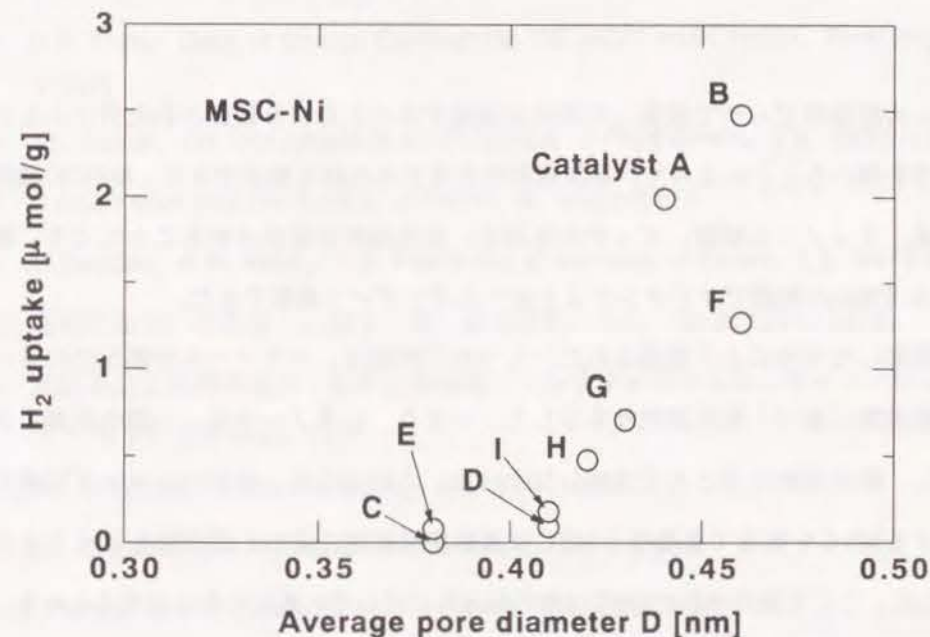


Fig.4.12 平均細孔径と水素吸着量との関係

しかし、なぜ細孔径が大きくなるにつれて水素吸着量が増加するかは、現在のところ明らかでない。水素の分子径は0.24nmでありMSCの細孔径と比べて小さく、拡散速度の差によるとは考えにくい。また、たとえ水素が細孔内へ侵入できても、ニッケル粒子が無ければ水素吸着量は0である。このことから、細孔径が大きくなるにつれて水素吸着量が増加する理由として、細孔径が大きくなるにつれて細孔表面に露出するニッケル

粒子の割合が増加するからであろうと考えられる。

以上のことをまとめると、本研究で調製したいくつかの触媒はメタノール分解反応において遷移状態規制に基づく形状選択性を示すと結論できる。このことは、非常にシャープな細孔分布を有する触媒を調整することができたために可能であったと言えよう。メタノール分解反応はモデル反応として適用したに過ぎない。ここで提案した方法により調整された触媒は他の多くの反応系に適用できる可能性があると言える。

4.5 結論

フェノール樹脂やピッチで改質した石炭を炭化することにより製造された分子ふるい炭素(MSC)を用いることによって、形状選択性を有する触媒を製造できた。MSCの細孔分布は石炭、フェノール樹脂、ピッチの混合比、炭化温度を変化させることにより、細孔径0.37~0.43nmの範囲でサブオングストロームオーダーで調整できた。

ここで提案した方法により調整されたいくつかの触媒は、メタノール分解反応において遷移状態規制に基づく形状選択性を示した。つまり、メタノールは、一酸化炭素と水素に分解し、副生成物をほとんど生成しなかった。このように、非常にシャープな細孔分布を有するMSCを製造できるならMSCは遷移状態規制に基づく選択性を示すことを明らかにした。ここで製造されたMSCは他の反応系に対しても適用できると考えられる。

【この章で用いた略号・記号の一覧】

M	ピッチ	AC	活性炭
D	平均細孔径 [nm]	σ	標準偏差 [nm]
T_F	炭化最終温度 [°C]	F_{A0}	メタノール供給量 [mol/h]
W_c	触媒量 [g]	X_{MeOH}	メタノール反応率 [-]
Y_{CH_4}	メタン収率 [-]	W	細孔容積 [m^3/kg]
P	平衡圧 [mmHg]	V	吸着量 [cm^3/g]

【参考文献】

- 1) D.L. Trimm and B.J. Cooper, *J.Chem.Soc.D*, **8**, 477 (1970)
- 2) J.L. Schmitt, Jr. and P.L. Walker, Jr., *Carbon*, **10**, 87 (1972)
- 3) C. Moreno-Castilla, O.P. Mahajan, P.L. Walker, Jr., H.J. Jung and M.A. Vannice, *Carbon*, **18**, 271 (1980)
- 4) H.C. Foley, Dept. of Energy Contract No. DE-AC22-84PC70031, Final Report (1987)
- 5) J.L. Carter, J.A. Cusumano and J.H. Sinfelt, *J.Phys.Chem.*, **70**, 2257 (1966)
- 6) D.J.C. Yates and J.H. Sinfelt, *J.Catal.*, **8**, 348 (1967)
- 7) M.Boudart, A.W. Aldag, L.D. Ptak and J.E. Benson, *J.Catal.*, **11**, 35 (1968)
- 8) 浅岡佐知夫、正水孝二、藤元 薫、功刀泰碩、日化、No.8, 1286 (1975)
- 9) 武田薬品工業株式会社 化学品事業部 "分子サイズモレキュラーシービングカーボンの分子ふるい作用"
- 10) S.R. Craxford, *Trans.Fara.Soc.*, **42**, 576 (1946)
- 11) S.R. Craxford and K. Rideal, *J.Chem.Soc.*, 1604 (1939)
- 12) F. Fischer and H. Koch, *Brennst-Chem*, **13**, 428 (1932)
- 13) T. Mori, H. Masuda, H. Imai, A. Miyamoto, S. Baba and Y. Murakami, *J.Phys.Chem.*, **86**, 2753 (1982)
- 14) G.A. Mills and F.W. Steffgen, *Cat.Rev.*, **8**, 159 (1973)
- 15) I. Yasumori, T. Nakamura and E. Miyazaki, *Bull.Chem.Soc.Jpn*, **40**, 1372 (1967)

第5章 模擬移動層を用いた急速昇温によるコークスの迅速製造

5.1 緒言

製鉄用コークス炉の寿命は、30~35年といわれているため、わが国においては高度成長期に建設された多くのコークス炉が西暦2000年過ぎには寿命を迎えコークスの生産能力が急激に低下すると予想されている¹⁾。その対策として、大きく分けて、(1)溶融還元法に代表される全くコークスを使わない製鉄法の開発、(2)新しいコークス製造法の開発、(3)現行型コークス炉あるいは現行型コークス炉の改良炉の建設が検討されている。溶融還元法は確かに魅力的であるが、実用化に至るまでにはまだ相当の時間が必要である¹⁾。となると、やはりコークス・高炉法が当面は製鉄技術の主流となっていくと考えられる。そこで、老朽化したコークス炉の更新が必要となるが、現行のコークス炉は、建設コストが高い、労働環境が劣悪である、使用できる炭種が限定される、生産変動に柔軟に対応できないなど、種々の問題を抱えているため、鉄鋼業界では(3)でなく(2)の方法に解決策を見出す努力がなされてきている。その代表的な方法は成型コークス法で、日本鉄鋼連盟の連続式成型コークス炉²⁾³⁾、Sapozhnikov法⁴⁾やBLF法⁵⁾などが提案・検討されてきており、一部では実用化の兆しも見えている。しかし、成型コークス法が、全面的に室炉コークス炉法に取って変わり得るとは考えられていないようである⁶⁾。

日本鉄鋼協会では、成型コークス法の開発で得られた成果を踏まえつつも、成型コークス法とは異なる次世代コークス炉の検討が進められている⁶⁾。その中で、石炭を450~500℃まで急速に加熱して溶融あるいは軟化した石炭をその温度で塊成化し、その後ゆるやかに800℃程度まで昇温・炭化する方法が有効であることが提案されている⁶⁾。この方法は、急速昇温により製造時間が大幅に短縮される、コークス化最終温度の低下により

耐火レンガを必要としない、ならびに設備のコンパクト化により建設コストの低減が図られるなどの利点を有している。さらに、450℃程度までの急速加熱により石炭の粘結性の向上が期待でき、粘結性の低い石炭も使用できる可能性がある。また、連続化によりプロセスのクローズド化、自動化が容易になり労働環境の改善も図られると考えられている¹⁾⁶⁾。

本研究では、上記の方法を工業化するとすれば堅型の移動層コークス炉が有望であると考え、それを実験室で実現する装置として模擬移動層型反応器を製作し、コークスの製造を試みた。その際、(1)急速加熱が有効であるか否か、(2)強粘結炭から短時間でコークスを製造できるかどうか、さらに、(3)微粘結炭からのコークスの製造の可能性を検討することを主検討課題とした。製造したコークスは、CO₂反応性、破壊強度、さらに偏光顕微鏡による観察結果からその性能を明らかにした。

5.2 実験

5.2.1 使用した石炭

実験には、強粘結炭のバルマー炭(BL)、ピークダウンスハイウェイ炭(PDH)、微粘結炭のオブティマム炭(OP)、セレジョン炭(CJ)の4種類の石炭を用いた。このうち、微粘結炭のOP炭、CJ炭は現行のコークス炉では単独ではコークスとならない。Table 5.1にこれら石炭の分析値を示す。また、一部の実験では石炭にコールタールピッチ(軟化点80℃、トルエン不溶分13.3%、キノリン不溶分2.5%)を混合して実験に供した。

Table 5.1 Properties of the coals used

Coal		wt% (db)		wt% (daf)					log MF	
		Ash	VM	C	H	N	S	O _(diff.)	(log ddpn)	R ₀ [%]
Peak Downs Highway	PDH	10.0	21.4	88.4	4.9	2.1	0.6	3.9	2.56	1.26
Balmer	BL	10.8	22.8	87.7	4.8	1.5	0.4	5.6	1.50	1.18
Cerrejon	CJ	5.9	37.7	82.3	5.5	1.6	0.5	10.1	u.m.	0.62
Optimum	OP	10.2	31.5	81.7	4.9	2.1	0.6	10.7	0.23	0.73

u.m. : unmeasurable

5.2.2 実験装置

実験装置製作に際しては、できるだけ実装置に近い実験ができるように留意した。実験の重要な点は石炭粒子が450℃程度までの急速加熱の実現と移動層の実現である。これらを念頭に検討した結果、種々の制約から実際に石炭粒子を移動させることは断念し、移動層を模擬した装置で石炭粒子を急速昇温することにした。すなわち、Fig.5.1に示すように、石炭粒子を充填した反応管を、所定の温度に設定した電気炉中に一定の速度で挿入することにより、移動層に類似の状況で石炭粒子を急速に昇温した。以下に装置の詳細を示す。

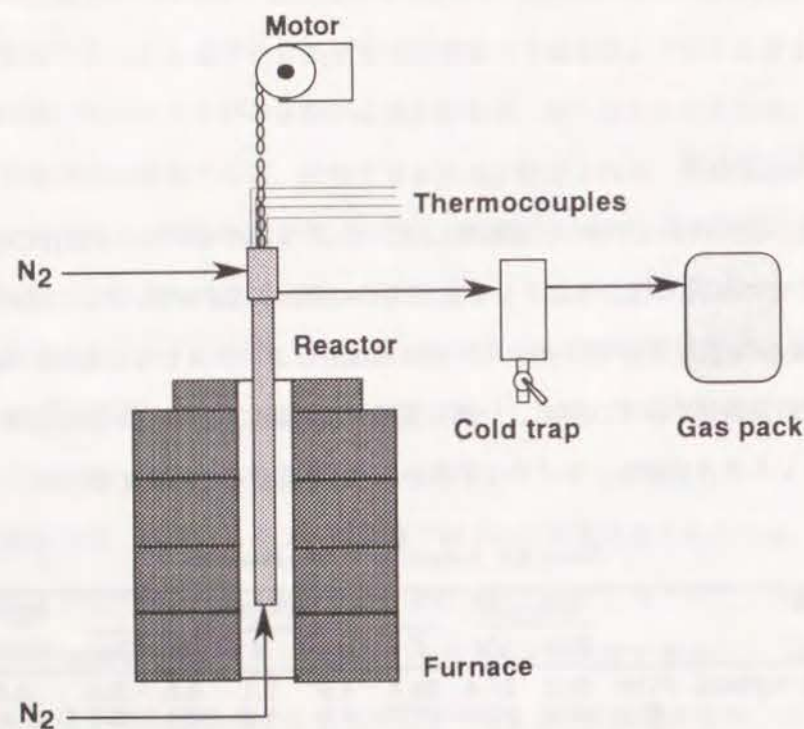


Fig.5.1 模擬移動層コークス炉

反応管はSUS-316製の3/4inch管(内径16.0mm)である。反応管上部からは、径1.6mmのクロメル-アルメル熱電対を6本、反応管下部より4.5cmの位置より16.5cmの間隔で挿入し、反応管中心の各位置での温度変化を測定できるようにした。電気炉は内径55mm、加熱長約1mで、軸方向に4分割されており、各部分は独立に温度制御できる。さらに、上部には加熱長15cmの補助炉を設置した。反応管はモーターに取り付けられたチェーンで吊られており、モーターを作動させることにより電気炉の中に0.8から1cm/minの一定速度で降下させることができる。昇温パターンは反応管の降下速度と電気炉各部分の温度設定により変化させた。設定した昇温パターンは以下の2通りである。(Fig.5.2)

昇温パターンA: 500℃程度まで急速(20℃/min)に昇温し、その温度で、20~30分保持した後、数℃/minでゆっくりと800℃まで昇温する。

昇温パターンB: 300℃付近から5℃/min程度の一定速度でゆっくりと800℃まで昇温する。

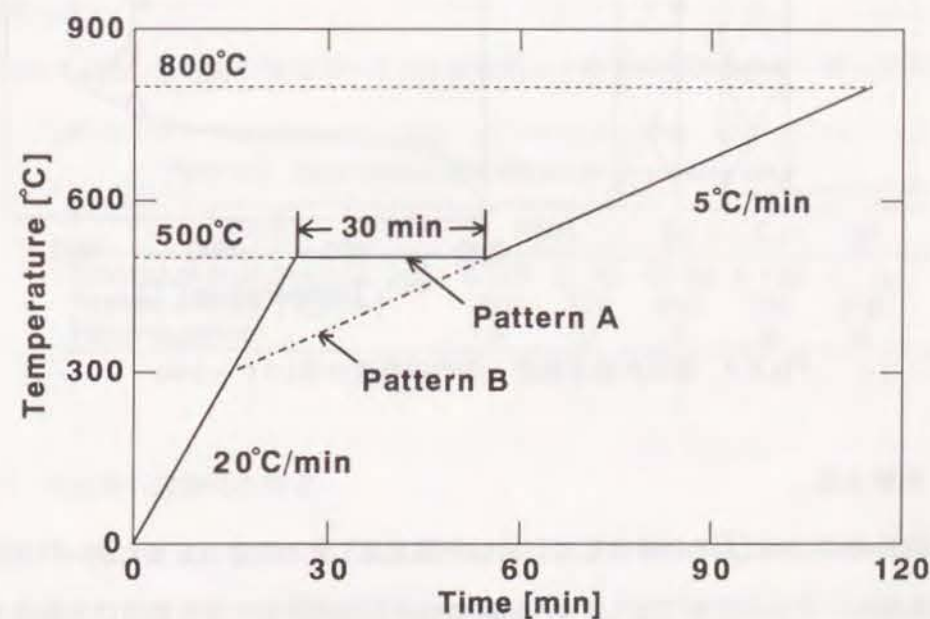


Fig.5.2 昇温パターンA, B

昇温パターンAは(社)日本鉄鋼協会で提案されている昇温条件に相当し、昇温パターンBは比較のために設定した昇温条件である。Fig.5.3にパターンAの場合の各電気炉の温度設定値とその時の炉内の温度分布を示した。この温度分布に従って反応管外壁が加熱される。

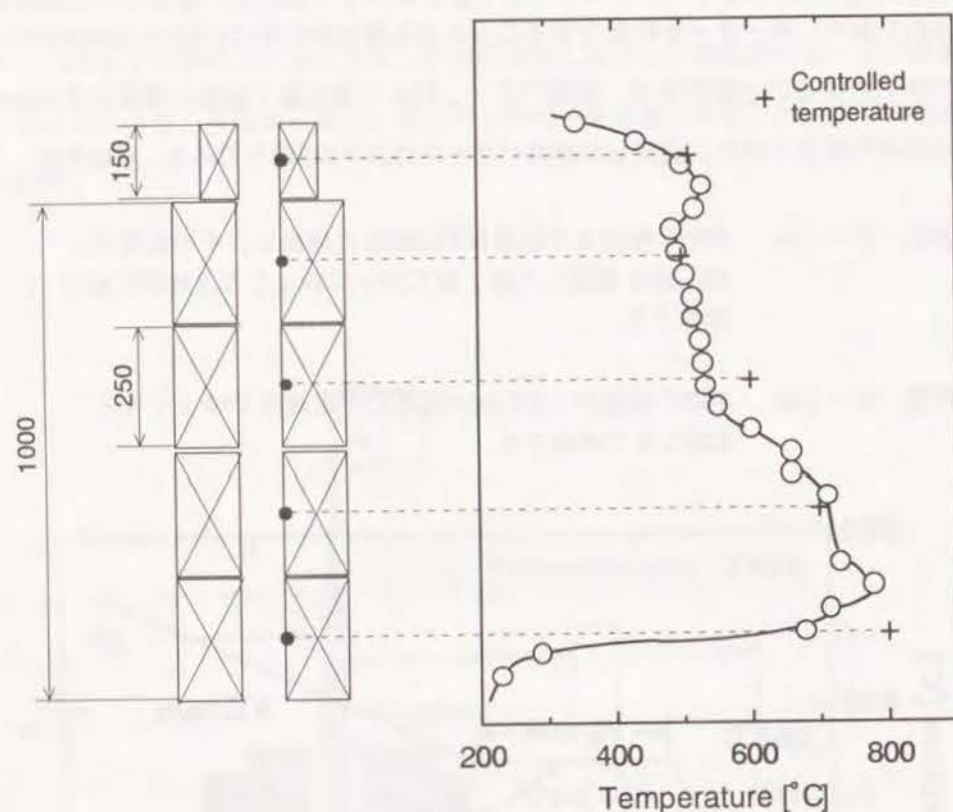


Fig.5.3 電気炉設定温度と炉内の温度分布(パターンA)

5.2.3 実験方法

粒径589~417 μm にふるい分けして、約12時間乾燥した石炭を反応管に90~110cmの高さに充填し、キャリアガスとして約150 cm^3/min の窒素を反応管上部及び下部より流した。反応管中の空気を窒素で置換した後、モーターを作動させて反応管を電気炉の中

へ0.8から1 cm/min の速さで降下させると、反応管は下部より順次設定した昇温パターンに従って昇温されていく。1.5ないし2時間後に反応管の最下部が電気炉の下端に達すると、直ちに反応管を引き上げて冷却した。この時、反応管の最下部は設定した昇温パターンの最終温度にまで達しているが、反応管の最上部では補助炉の位置までしか達していない。そのため、昇温が途中で止まっているために、反応がその温度で凍結されている。したがって、反応管内の各部分で生成物を観察すると、石炭が昇温過程でどのように変化しコークスに至るかを観察できる。そこで冷却後、反応管を試料ごと3~16.5cmの長さに切断して炭化物を取り出し、熱電対を挿入した部分を中心に6つの部分(反応管下部より①、②、③、④、⑤、⑥と略記)に分けて、それぞれの位置での塊成・コークス化の状況をまず目視により観察した。

コークスを製造している時に生成する液状物質はドライアイス-メタノール浴で冷却した凝縮器で、ガスはガスパックでそれぞれ全量捕集した。凝縮した液とガスの組成はガスクロマトグラフ(TCD、FID検出器)によりPorapak Q(Water社)を充填したカラムを用いて分析した。

Table 5.2に、各石炭単味でコークス化を検討した場合の実験条件を一括して示した。

Table 5.2 Experimental conditions for producing coke

Coal	PDH		BL	CJ	OP
Amount of coal charged [kg]	0.147	0.155	0.124	0.126	0.118
Packed density [kg/m ³]	720	720	690	700	710
Heating pattern	A	B	A	A	A

5.2.4 生成物の諸物性の測定

上に述べたように、実験が終了した際には、反応管最下部の①の部分は800°C程度まで昇温されているが、他の②~⑥の部分ではそれより低い温度までしか昇温されていない。そこで、②~⑥の部分は別途800°Cまで①の部分の温度履歴と同じパターンで

昇温・炭化した。また、一部の試料については1100℃まで昇温・炭化した。これらの試料を常法に従って樹脂に埋め込んで研磨した後、偏光顕微鏡で直交ニコル下に鋭敏色検板を挿入して観察した。さらに、以下の諸物性を測定した。

(1) CO₂との反応性

粒径74 μm以下に微粉碎した試料を白金製のセルに約5mg充填し、熱天秤(TGA-50 島津製作所)を用いて温度950℃、純CO₂雰囲気(流量50cm³/min)中で反応させ、重量減少の経時変化を測定した。この反応を1次反応で近似して決定した反応速度定数 k [min⁻¹]をCO₂との反応性の指標とした。

(2) マイクロ強度

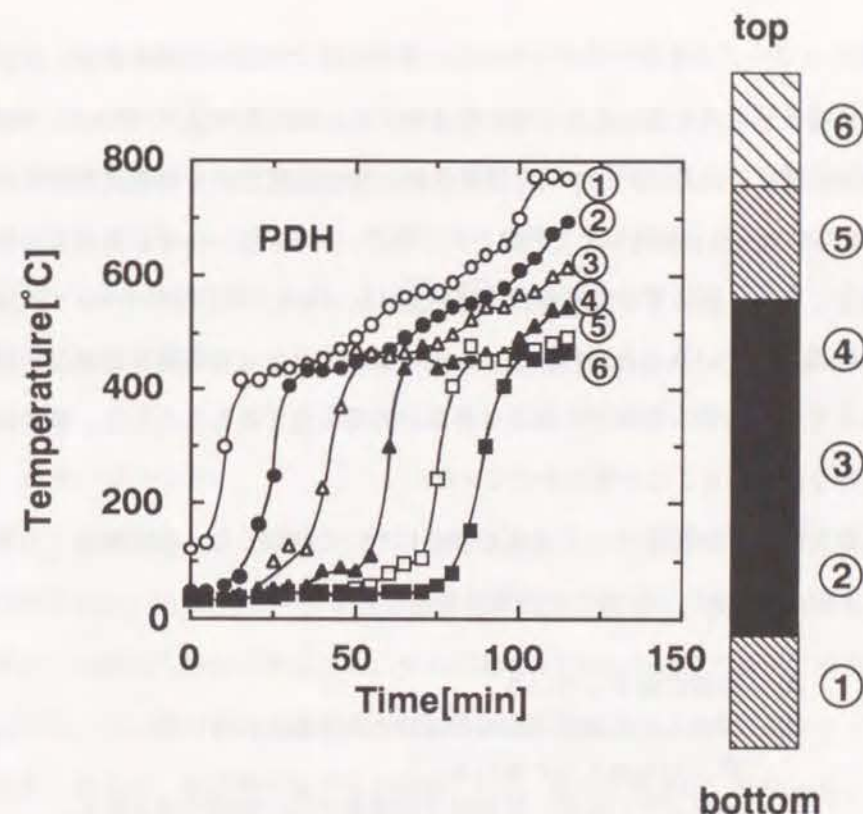
本実験ではドラム試験等の強度測定に必要な大きさの試料が得られないので、簡易的な方法でマイクロ強度を測定した。すなわち、モーターにより上下に可動するロッドにより、粒径を3.3~4.0mmにふるい分けした試料粒子1つを押しつぶし、その時の負荷荷重をロードセル(LU-200KSB34D (株)共和電業)によって測定した。測定は5ないし7回行い、その平均値を強度の指標とした。なお、強度の測定結果のばらつきは、平均値に対して±5%以内であった。現在製造されているコークス(関西熱化学(株)提供、以後、実コークスとする。)についても同様にして強度を測定し、比較の基準とした。

5.3.結果と考察

5.3.1 昇温パターンの影響

(1) 昇温パターンA

まず、強粘結炭について急速加熱がコークスの製造に有効か否か、さらに短時間でコークスを製造できるかどうかをPDH炭を用いて検討した。Fig.5.4に、昇温パターンをA



- A 強固に固まっている
- B 固まって石炭粒子の境界はほとんど見られないが、指で力を加えると壊れる。
- C 固まっているが、石炭粒子の境界が広い範囲で見られる。
- D 石炭の融着により固まるが、非常に脆い。
- E 石炭粒子が融着も付着もしていない。

Fig.5.4 PDH炭を昇温パターンAで昇温した場合の反応管各部分での温度変化と塊成・コークス化の様子

としてPDH炭からコークス製造を試みた時の反応管各位置での温度の経時変化、及び実験終了時の反応管各位置に生成した炭化物の様子を示す。反応管の①の部分は、100℃程度から430℃程度まで急速(20℃/min)に昇温され、その温度で20分間程度保持された後、約5℃/minでゆっくりと800℃まで昇温されており、昇温パターンAが実現できていることがわかる。また、反応管の他の部分(②~⑥)は、ほぼ一定の時間において①の部分と同様に昇温されていることがわかる。以上のことより、この模擬移動層反応器を用いることにより、反応管の各部分の急速な昇温が実現可能であるとともに、移動層に類似の状況を作り出し得ることが明らかとなった。

次に、反応管各部分での塊成・コークス化の様子について検討した。塊成化とコークス化の度合は以下のようにAからEの5つの段階に分けた。

- A: 強固に固まっている。
- B: 固まって石炭粒子の境界はほとんど見られないが、指で力を加えると壊れる。
- C: 固まっているが、石炭粒子の境界が広い範囲で見られる。
- D: 石炭の融着により塊になっているが、非常に脆い。
- E: 石炭粒子が融着も付着もしていない。

そして、このA~EをFig.5.4の下に示すように濃淡で表示した。

昇温パターンAの場合、430℃まで昇温されて20分間保持された部分(①~⑤)の広い範囲にわたって塊成化している様子がうかがえ、①~③の部分は明らかにコークスと判断された。このように、急速昇温可能な模擬移動層反応器により、強粘結炭から2時間程度でコークスを製造できることが明らかになった。

またこの時に反応管②、③の部分が反応管最下部の①の部分よりも低い温度でしか熱処理されていないにもかかわらず、①の部分よりも塊成化の度合いが強いことがわかった。この理由は、反応管下部で熱分解により発生したタール状物質がまだ温度の上がっていない反応管上部の石炭に捕集され、それが上部の石炭の溶融・塊成化を促進し

たためと考えられる。

このことは、生成する液状成分の分析結果からも確認された。すなわちコークス製造中に凝縮器で捕集された液状物質は透明であり、その72%がベンゼン、残りはベンゼン誘導体で重質な成分は含まれていなかった。また、生成ガスは水素とメタンが80%以上を占めており、残りもベンゼンよりも軽質な炭化水素ガスであった。これは、重質な成分は反応器から排出されずに反応管上部の石炭層に捕集されたことを示している。

(2) 昇温パターンB

次に、PDH炭を用いて昇温パターンBで実験を行ったときの、反応管各部分での温度の経時変化と、塊成化・コークス化の様子をFig.5.5に示した。反応管内の各位置は300℃程度までは約10℃/minで昇温され、それ以降は5℃/minの速度で徐々に最高800℃まで昇温されている。この時の塊成化・コークス化の様子は、Fig.5.4の昇温パターンAの場合とは大きく異なり、反応管下部でも段階Bであり、強固に塊成化しなかった。

昇温パターンのAとBの大きな違いは、石炭が溶融する450℃程度までの昇温速度と、その温度域での保持時間である。昇温パターンAの場合に塊成化・コークス化が促進されたことより、450℃程度までの急速な昇温が石炭の軟化・溶融を促進すること、さらに溶融温度域である程度の時間保持することも塊成化に不可欠であることが明らかとなった。これは、保持することにより石炭の軟化・溶融の状態がより長く保持でき、生成するガスを容易に系外に放出できるためだと考えられる。

以上のことから、従来よりコークス原料として用いられている強粘結炭のPDH炭を、急速昇温可能な模擬移動層型反応器により昇温パターンAで加熱することにより1.5から2時間の短時間でコークスを製造できること、移動層型反応器では反応器下部で発生したタール分が反応器上部の石炭の塊成化・コークス化に好影響を及ぼすことが明らかとなった。

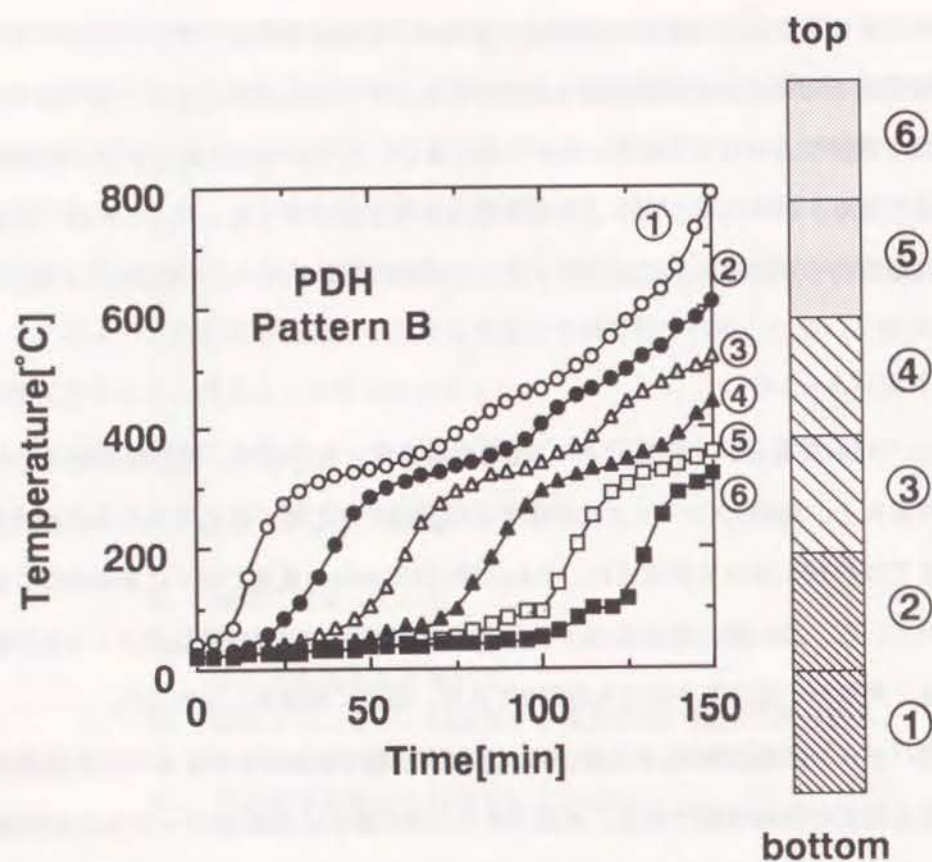


Fig.5.5 PDH炭を昇温パターンBで昇温した場合の反応管各部分での温度変化と塊成・コークス化の様子

5.3.2 炭種の影響

次に、PDH炭以外の石炭を用いた場合にもコークスの製造が可能か否かについて検討した。Fig.5.6(a)(b)(c)に、BL、CJ、OP炭を昇温パターンAで加熱したときの実験終了時の反応管の各位置での塊成化・コークス化の様子を示す。なおいずれの石炭もPDH炭の場合と同様に加熱されていたので昇温パターンの図は省略した。強粘結炭のBL炭の場合、PDH炭と同様に反応管の広い範囲にわたって塊成化・コークス化しているのが観察された。

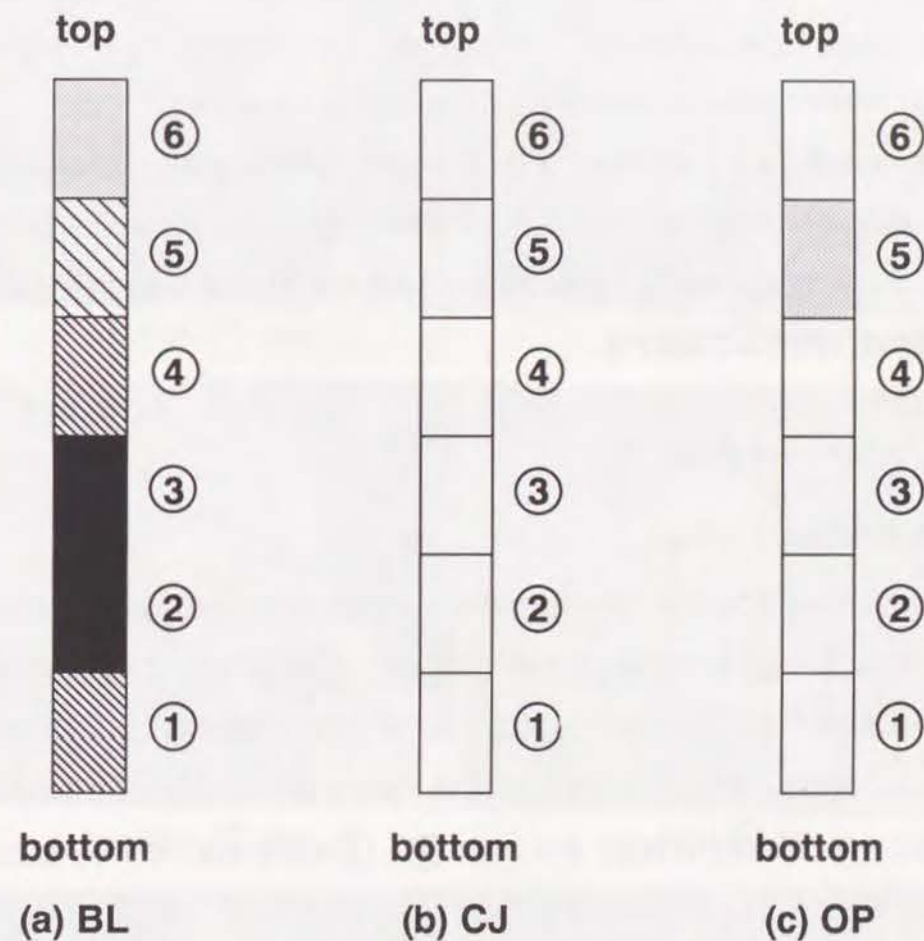


Fig.5.6 (a)BL、(b)CJ、(c)OP炭を昇温パターンAで昇温した場合の反応管各部分での塊成・コークス化の様子

そして、反応管最下部の①の部分よりも、その上部の②、③の部分の方が塊成化・コークス化の度合いが強かった。

微粘結炭のCJ炭の場合はどの位置でも全く塊成化しなかった。個々の粒子は若干熔融したが、粒子同士は付着も凝集もしていなかった。一方、OP炭はCJ炭とは若干異なる挙動を示した。すなわち、反応管の①～④の部分ではCJ炭と同様、粒子同士は凝集・塊成化しなかったが、反応管上部の⑤の位置では粒子同士の融着により一応塊となって

いた。これは、反応管下部で生成したタール分が上部で捕集され、それが⑤の位置での溶融・塊成化を促進したためと考えられた。このことは、微粘結炭であってもタール分をうまく利用すればコークスを製造できる可能性があることを示唆している。

今までの議論は目視による観察に基づいているが、以下では塊成化した試料を別途800℃(一部の試料については1100℃まで)まで加熱炭化してからコークスとしての性能を評価した。以後、各試料はたとえば、PDH-②-800のように石炭名-反応管内の位置-炭化処理温度[℃]を付して表記する。

5.3.3 コークスの性能評価

(1) 偏光顕微鏡による観察

Fig.5.7(a)~(e)にPDH炭をパターンAで昇温した時の反応管の位置①~⑤の部分(PDH-①-800~PDH-⑤-800)の偏光顕微鏡写真を示す。①~⑤のすべての部分に異方性組織が発達していることがわかる。しかし、同じ異方性の組織を示していても、反応管の下部と上部では、異なった構造を示している。反応管最下部の①ではモザイク構造が全面に発達しているのに対し、その上部の②、③の部分では、モザイク構造が大きな割合を示してはいるが、流れ構造の部分も見られるようになっている。④の部分では流れ構造の部分が大きな割合を占めるようになり、反応管上部の⑤ではほぼ全域で流れ構造となっていることがわかる。つまり、反応管下部ではモザイク構造が主であり、上部の方に向かうにつれて流れ構造を示すようになっている。これは反応管下部で生成したPDH炭のタール分が反応管上部へ移動してPDH炭に捕集されて、PDH炭の溶融を促進して配向性が向上したためと考えられる。BL炭についても同様の結果が得られた。一例として②の位置の偏光顕微鏡写真をFig.5.7の(f)に示した。

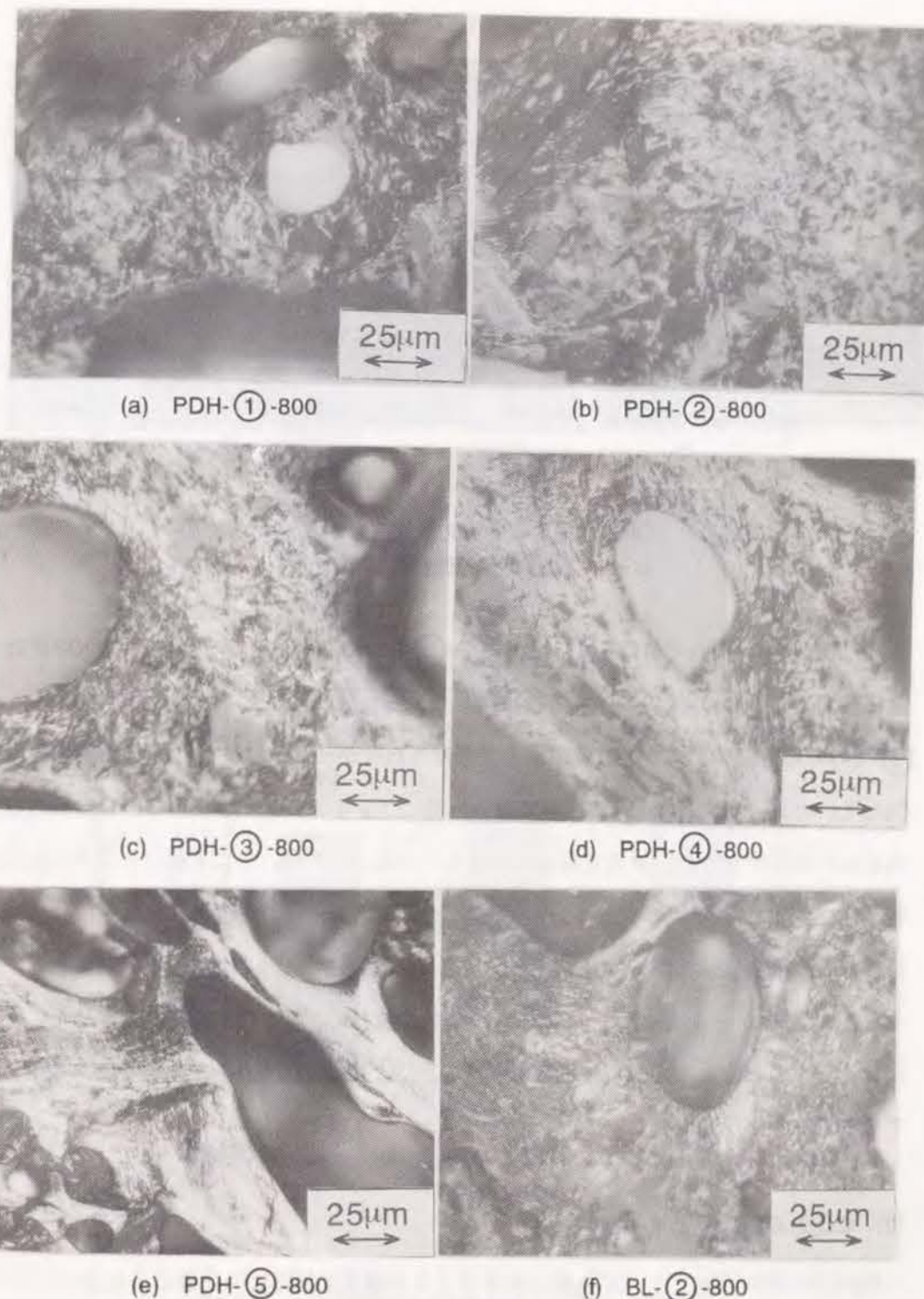
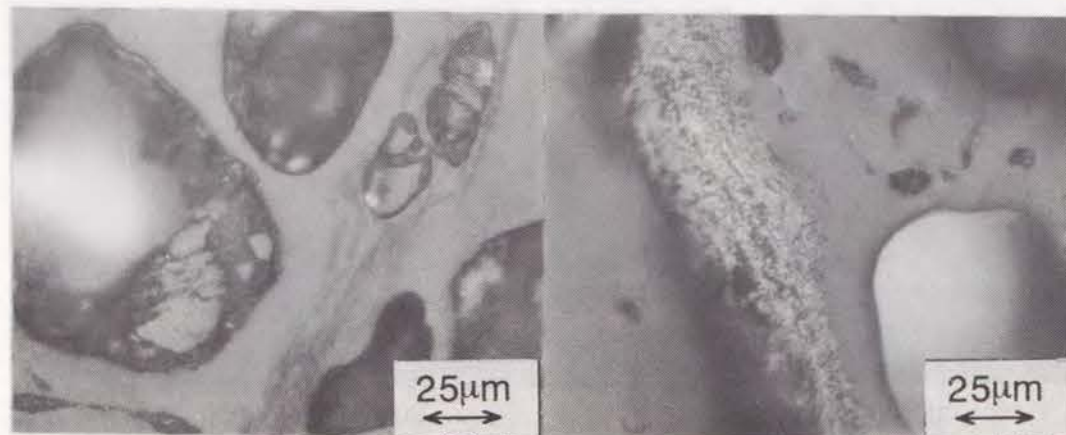


Fig.5.7 強粘結炭(PDH、BL炭)を用いた時の反応管各位置でのコークスの偏光顕微鏡写真



(a) OP-①-800

(b) OP-⑤-800

Fig.5.8 OP炭を用いたときの反応管①⑤の位置での
コークスの偏光顕微鏡写真

Fig.5.8(a)(b)はそれぞれOP-①-800、OP-⑤-800の偏光顕微鏡写真を示す。OP炭は微粘結炭であるために①では等方性組織しか見られない。写真には示していないが、②~④の部分についても等方性組織しか観察されなかった。しかし、弱く塊成化(段階D)していた反応管上部の⑤の部分では、一部にファインモザイク構造ないしは流れ構造を示す部分が見られ、異方性組織が発達している。これは、上にも述べたように反応管下部で生成したOP炭のタール分が反応管上部のOP炭の溶融を促進したために、従来は等方性の組織しか示さないOP炭炭化物にも異方性組織が出現したことを示している。つまり、OP炭から生成したタール分がOP炭を改質して、異方性組織を発達させたことになる。このように、タール分を利用することにより微粘結炭からでもコークスを製造できる可能性が示唆された。

(2) CO₂との反応性とマイクロ強度

Fig.5.9にPDH炭についてCO₂反応性とマイクロ強度が反応管の位置によりどのように変化するかを示した。まず、CO₂反応性に注目すると、今回製造したコークスは実コー

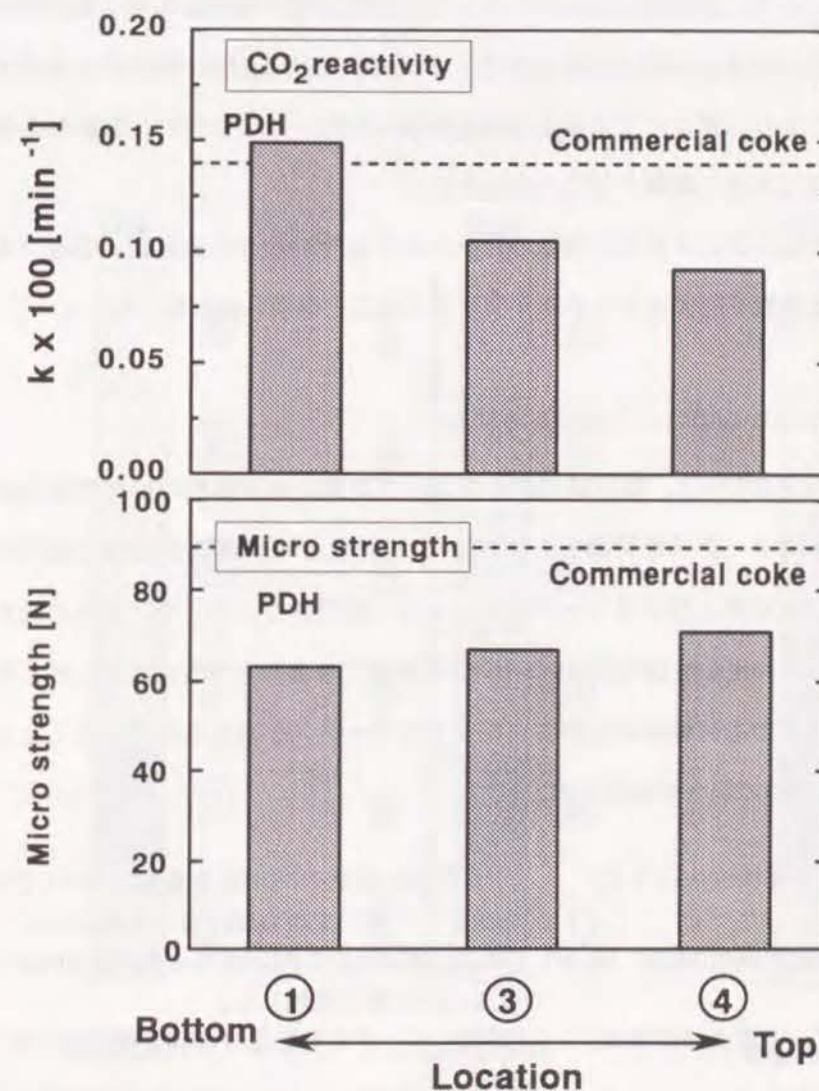


Fig.5.9 PDH炭を用いた場合の反応管各位置での
コークスの強度とCO₂反応性

クスよりもむしろ反応性が小さい。また、反応管上部のコークスほど反応性が低く、Fig. 5.7の結果と考え合わせると、流れ構造が発達するほど反応性が低いことがわかる。

次に、マイクロ強度に注目すると、どの位置でも実コークスより若干強度が小さい程度であった。また、反応管上部のコークスほど強度が強い傾向があり、流れ構造が発達するほど強度が大きくなることがわかる。さらに、PDH-④-1100の強度も測定してみると99.0Nとなり、実コークス以上の強度が得られた。このように、最終熱処理温度もマイクロ強度に大きく影響することがわかる。

CO₂反応性ならびにマイクロ強度の面からみてもPDH炭から短時間、低温で実コークスに相当する性能を有するコークスが製造できることが明らかとなった。

5.3.4 微粘結炭からのコークス製造の試み

本研究の目的の1つは、微粘結炭からのコークス製造の可能性の検討であるが、微粘結炭単味からはコークスを製造できなかった。しかし、この時、反応管下部で生成したタールにより反応管上部ではコークスに近いものができた。そこで、他の石炭から生成するタール分を利用してOP炭からコークスを製造できるかどうかを検討した。その際、現行コークス炉でも何種類かの石炭を配合してコークスが製造されていることも考慮に入れて、次の3つの場合を検討した。

- (a) 混合充填法(Mix(1:1)) OP炭と強粘結炭のPDH炭を重量比で1:1であらかじめ混合しておいてから反応管に充填した。
- (b) 多層充填法(Multi layer) OP炭と強粘結炭のPDH炭をそれぞれ20cmずつ交互に反応管に充填した。
- (c) ピッチ混合法(Pitch) OP炭にピッチを重量比で10:1で混合してから充填した。

(a)(b)ともにPDH炭から生成するタールをその場で利用する方法であるが、実際の操作では、石炭をあらかじめ混合することが必ずしも容易でないと考えられたので、(a)のみ

でなく(b)の場合も検討した。

(1) 模擬移動層型反応器によるコークスの製造

Fig.5.10(a)(b)(c)に昇温パターンAに従ってコークスの製造を行った結果を示す。この時、反応器の各位置の温度は石炭単味でコークスを製造したときと同様に昇温されたので、図には塊成化・コークス化の度合いのみを示した。

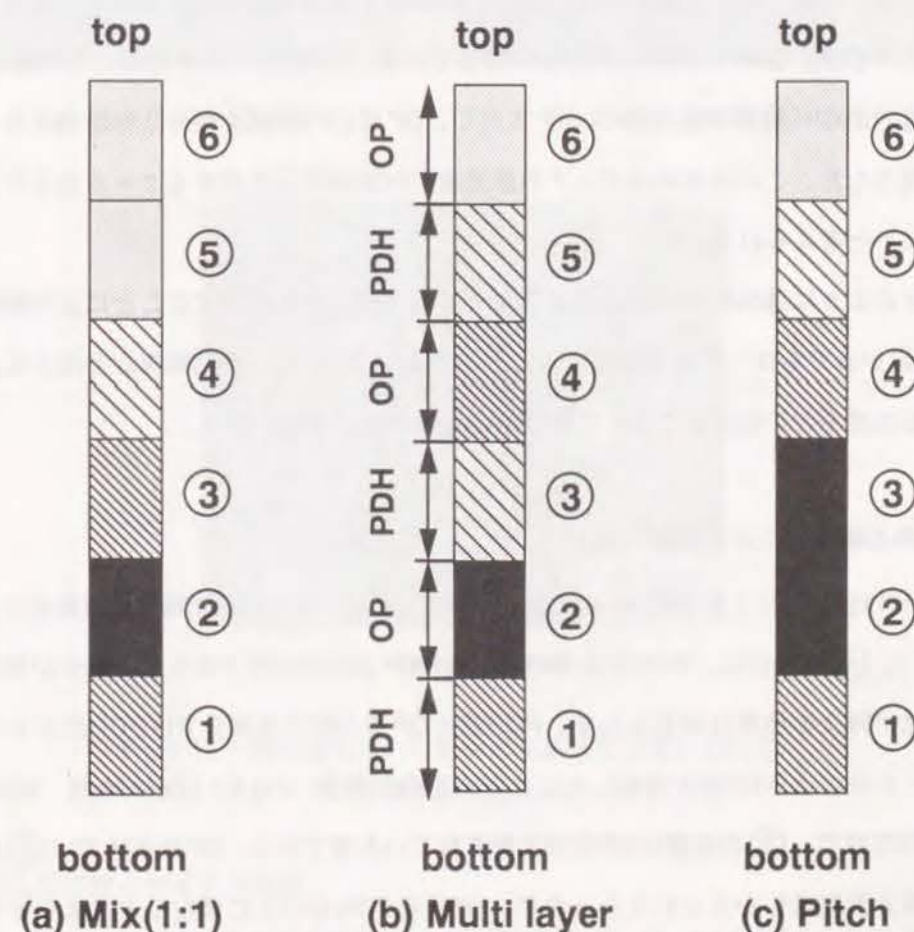


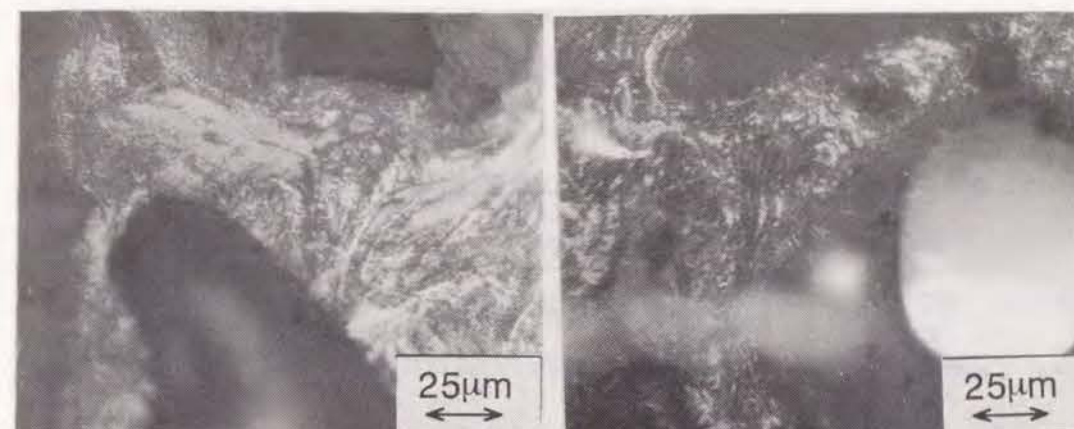
Fig.5.10 混合炭を用いた場合の反応管各位置での塊成・コークス化のようす

混合充填した場合(a)は反応管の広い範囲で塊成化・コークス化し、推定通り、強粘結炭のPDH炭から生成したタール分がOP炭の溶融・塊成化を促進している。また、PDH炭単味の場合と同じように、反応器最下部の①よりも上部の②の方が塊成化の度合いが強かった。多層に充填した場合(b)はPDH炭、OP炭の両石炭層ともに塊成化した。そして、興味深いことに、OP炭の層(②)の方がPDH炭の層(①)よりも塊成化の度合いが高かった。このことは、①の層のPDH炭から生成したタール分が②の位置のOP炭層の溶融・塊成化に有効に作用したことを示すとともに、PDH炭自身が溶融・塊成化する際にもタール分の果たす役割が極めて大きいことを示唆している。OP炭とピッチと混合した場合(c)も反応器内の広い範囲で塊成化・コークス化し、OP炭とPDH炭を混合した場合よりも強固に塊成化した。この主原因はピッチの添加量がPDH炭から生成するタール量よりも多かったためと考えられる。

以上のように強粘結炭から生成するタール分、ピッチを利用することにより微粘結炭のOP炭からでもコークスを製造することができた。しかし、強粘結炭との混合比、ピッチの添加量をどの程度まで低くできるかは今後の検討課題である。

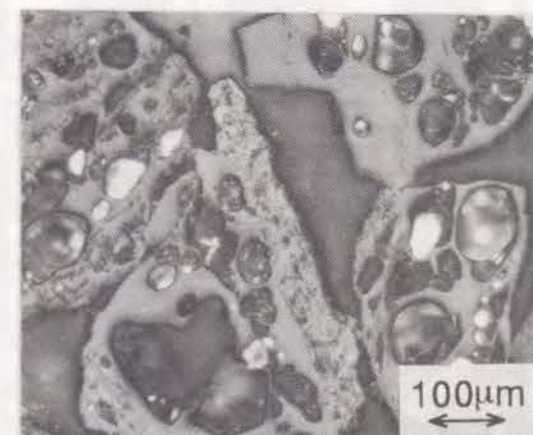
(2) 偏光顕微鏡による観察

Fig.5.11(a)~(c)に上記の3つの充填方法で製造したコークスの偏光顕微鏡写真を示した。Mix(1:1)-④-800には、PDH炭由来の異方性とOP炭由来の等方性を示す部分が見られるが、粒子同士の境界は認められず、PDH炭とOP炭の接する部分ではPDH炭から生成するタール分によりOP炭が溶融したことが明らかである。Fig.5.11(b)はMulti layer-②-800の写真で、②の位置はOP炭が充填されている層である。OP炭単味では②の位置では等方性組織しか見られなかったが、OP炭をPDH炭の上に積むことによりモザイク構造が全面に発達している。これは、OP炭層の下にPDH炭から生成したタール分の作用によるものである。Fig.5.11(c)に示したPitch-①-800の場合も異方性組織が発達しており、ピッチがOP炭の軟化・溶融を促進していることは明らかである。



(a) Mix(1:1)-④-800

(b) Multi layer-②-800



(c) Pitch-①-800

Fig.5.11 混合炭を用いた場合の反応管各位置におけるコークスの偏光顕微鏡写真

(3) CO₂反応性とマイクロ強度

次に、CO₂との反応性とマイクロ強度について検討した。Fig.5.12には(a)~(c)の充填方法により製造したコークスの反応性と強度を示した。OP炭単味の場合の反応性は、実コークスに比べて一桁も大きい。しかし、(a)~(c)の方法により製造したコークスの反応性

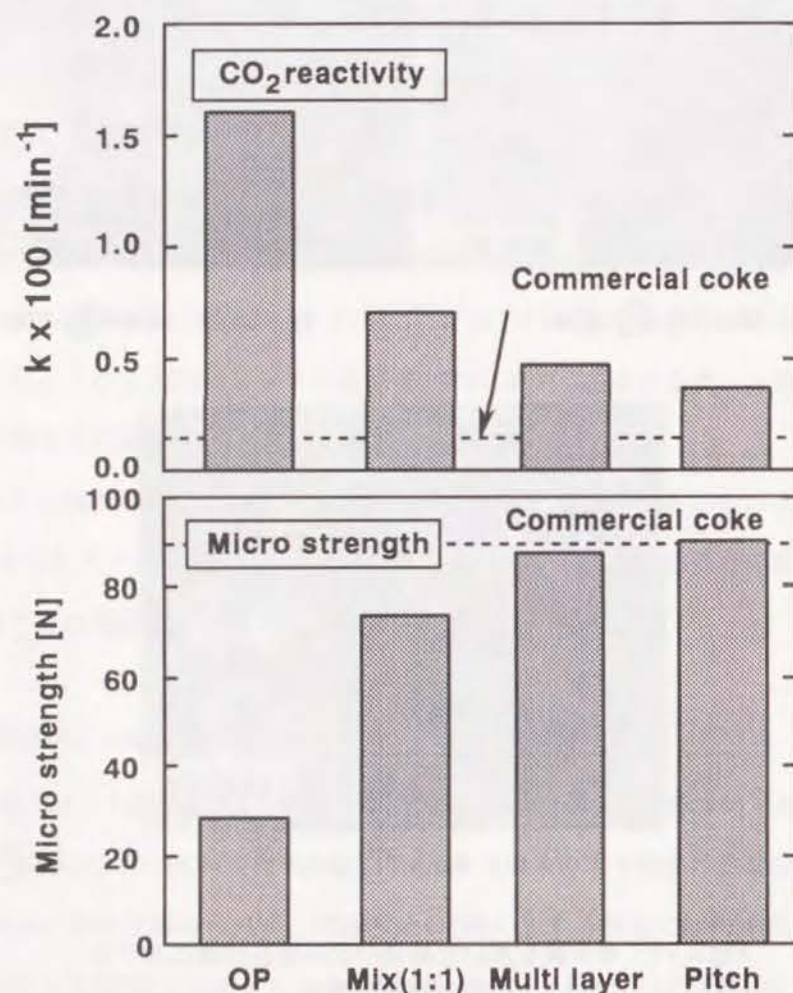


Fig.5.12 混合炭を用いて製造したコークスの強度とCO₂反応性

はOP炭単味の場合よりもはるかに小さく、Pitch-②-800の反応性は実コークスの反応性に近い。これらの結果から、異方性組織が発達すると反応性は低くなると考えられる。

次に強度に注目すると、OP炭単味の場合は実コークスよりもはるかに強度が小さいが、(a)~(c)の充填方法により実コークスと同等の強度を有するコークスを製造できることが明らかになった。

以上のように、微粘結炭からでも、強粘結炭あるいはピッチから生成するタール分を利用することにより強度、反応性において現行コークスと同等のコークスを製造することができた。

5.4 結論

新しいコークス製造法を想定して、急速加熱が可能な模擬移動層反応器によりコークスの製造を試みた。その結果

- (1) 模擬移動層型反応器によって、100~430℃までを20℃/minでの定速で昇温し、その温度で20分間程度保持した後、約5℃/minで800℃まで昇温する温度パターンを実現できた。
- (2) 上記の昇温パターンに従って強粘結炭のPDH炭、BL炭を加熱することにより、実コークスと同等あるいはそれ以上の性能を有するコークスを2時間程度の短時間で製造できた。この時、反応器下部で生成したタール分が、反応器上部の石炭の塊成化・コークス化に好影響を及ぼすことがわかった。また、昇温パターンBの場合には、強粘結炭のPDH炭から強固に塊成化しなかった。このことから450℃付近までの急速昇温がコークス化に有効であることがわかった。

- (3) 微粘結炭のOP炭単味では、コークスを製造できなかったが、OP炭と強粘結炭のPDH炭とを混合して充填、OP炭とPDH炭を交互に充填、あるいはOP炭とピッチを混合して充填することによりコークスを製造することができた。

【この章で用いた略号】

PDH	ピークダウンハイウェイ炭
BL	バルマー炭
CJ	セレジョン炭
OP	オプチマム炭

【参考文献】

- 1) 野崎 努、燃協誌、**70**, 159 (1991)
- 2) 美浦義明、奥原捷晃、燃協誌、**61**, 169 (1982)
- 3) 奥原捷晃、鉄鋼界、昭和62年3月号、42 (1987)
- 4) J.E.Barker, *J.Inst Fuel*, **40**, 387 (1967)
- 5) W.Reerink, *J.Inst Fuel*, **43**, 285 (1970)
- 6) (社)日本鉄鋼協会、コークス製造のための乾留制御部会、部会長(持田勲) 私信

第6章 熱間加圧成型によるコークスの製造

6.1 緒言

製鉄用コークスは、強粘結炭を主原料として製造されている。しかし、強粘結炭は可採埋蔵量のうちのわずか20~30%であるために、非粘結炭及び微粘結炭からのコークスの製造法の開発が望まれている。現在も予熱炭装入法、特殊粘結剤使用法などの事前処理技術を導入して、非粘結炭の使用比率を高める努力がなされているが、使用比率は20~25%が限界である。また、現在のコークス炉は、原料の石炭の問題以外に、労働環境、生産変動に対する柔軟性などに問題があり、これらの諸問題を解決した次世代コークス炉の開発が望まれている。これらの諸問題の解決策として、古くから成型コークス法^{1)~6)}が検討されてきている。成型コークス法は、成型する温度によって冷間成型(100℃前後)と熱間成型(450℃程度)とに分けられる。どちらの場合にも微粘結炭単独ではなくその温度で軟化溶融するバインダーや粘結炭が必要となる。

また、Sapozhnikov⁴⁾や吉田ら^{7)~11)}は、非粘結炭、微粘結炭を主原料として、これを急速に加熱して、圧力を加えて成型する方法でコークスを製造を試みている。

(社)日本鉄鋼協会では、成型コークス法の成果を踏まえた次世代コークス製造法として、450~500℃まで石炭を急速に加熱して溶融あるいは軟化した石炭をその温度で塊成化し、その後ゆるやかに800℃程度まで昇温炭化する方法を提案している¹²⁾。この方法は(1)使用炭種が拡大する、(2)製造時間が大幅に短縮される、(3)コークス化最終温度が低下し建設コストが大幅に低減されるなど多くの利点を有するものと期待されている。また、連続化によりプロセスのクローズド化、自動化が容易になり労働環境の改善も図られると考えられている。

前章においてこのプロセスを想定した模擬移動層型反応器を用いてコークスの製造を試み、その結果、上述の昇温パターンに従って強粘結炭を加熱すると現行コークスに匹敵するコークスを製造できた。しかし、微粘結炭、非粘結炭は、単味では塊成化せずコ

ークスを製造することはできなかった。

そこで、本研究では、微粘結炭あるいは非粘結炭単味でのークス製造の可能性を検討することを目的とし、石炭を450~500℃付近まで急速に加熱しながら適当な温度域で荷重を負荷し塊成化させた後、800℃程度まで低速で昇温して焼成する方法によりークスの製造を試みた。この方法は、急速加熱により粘結性の向上とともに、荷重の負荷により塊成化の促進を意図したものである。この方法によって製造したークスは、強度、CO₂との反応性、さらに偏光顕微鏡による観察結果からその性能を明らかにした。そして、負荷荷重の大きさ、荷重を負荷する温度域などの条件がークスの性能に及ぼす影響について検討した。

6.2 実験

6.2.1 使用した石炭

用いた石炭は、強粘結炭のSmokey River炭(SR)、Peak Downs Highway炭(PDH)、微粘結炭のCerrejon炭(CJ)、Optimum炭(OP)、非粘結炭のCoal Valley炭(CV)の5種類である。これら石炭の物性をTable 6.1に示した。緒言でも述べたように、本研究では特に微粘結炭単味でのークス製造の可能性の検討を主目的としているので、主としてOP炭を用いて種々の操作条件の影響を検討した。

Table 6.1 Properties of the coals used

Coal	Abbre.	Proximate Analysis [wt%(dry base)]			Ultimate Analysis [wt%(d.a.f.)]				
		FC	VM	Ash	C	H	N	S	O _(diff.)
Smokey River	SR	76.2	17.1	6.7	91.3	4.4	1.3	0.3	2.7
Peak Downs Highway	PDH	68.6	21.4	10.0	88.4	4.9	2.1	0.6	3.9
Cerrejon	CJ	56.4	37.7	5.9	82.3	5.5	1.6	0.5	10.1
Optimum	OP	58.3	31.5	10.2	81.7	4.9	2.1	0.6	10.7
Coal Valley	CV	50.7	38.2	11.1	76.4	4.9	1.0	0.2	17.5

6.2.2 実験装置・方法

(1) 熱機械分析装置による軟化・熔融挙動の検討

まず、昇温に伴って石炭がどのように軟化・熔融するかを熱機械分析装置(TMA-50 島津製作所)を用いて検討した。本装置により、石炭層に荷重を負荷しながら昇温ができるとともに体積の変化を直接測定できる。粒径75 μm以下に微粉碎した石炭約30mgを、測定用セル(内径約5mm)に充填し、窒素雰囲気(流量50ml/min)下で20℃/minの速度で500℃まで昇温した。この時、石炭層には0Paあるいは4x10⁵Paの荷重を負荷した。前者が塊成化時に荷重を負荷しない場合、後者は負荷した場合を想定している。

(2) 熱間成型器によるークスの製造

(2-1) 装置の概略

装置の概略をFig.6.1に示した。油圧により上下に可動するロッドにより成型器中の石炭層に0~1000x10⁵Paの荷重を負荷できる。負荷した荷重の大きさは装置上部に取り付けられた圧力変換器を通してレコーダーに記録した。石炭を充填した成型器の加熱には、赤外線イメージ炉(RHL-P610P 真空理工(株))を用いた。この炉を用いることにより100℃/minの急速での昇温が可能である。

(2-2) 成型器

成型器の詳細をFig.6.2に示した。成型器は管部、モールド、受器より成り、管部はCo-Mo鋼製、モールド、受器はSUS-304製である。管部は内径17mm、外径22mm、長さ60mmであり、モールドは径17mm、長さ20mmである。この2つのモールドの間に石炭を充填した。石炭層の温度は、反応管外壁に取り付けた熱電対指示温度により制御した。すなわち、石炭層内に直接熱電対を挿入すると、塊成化後熱電対が取り出せなくなるので、予備実験により石炭層中心部と反応管外壁の温度の関係をあらかじめ求めておき、

本実験では外壁の温度のみを制御した。

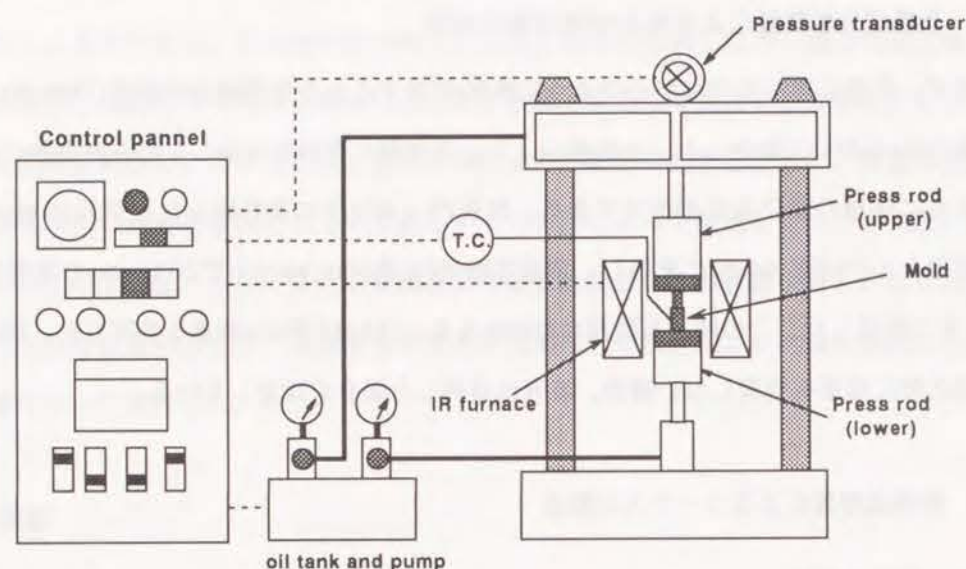


Fig.6.1 急速昇温可能な熱間加圧成型装置の概略図

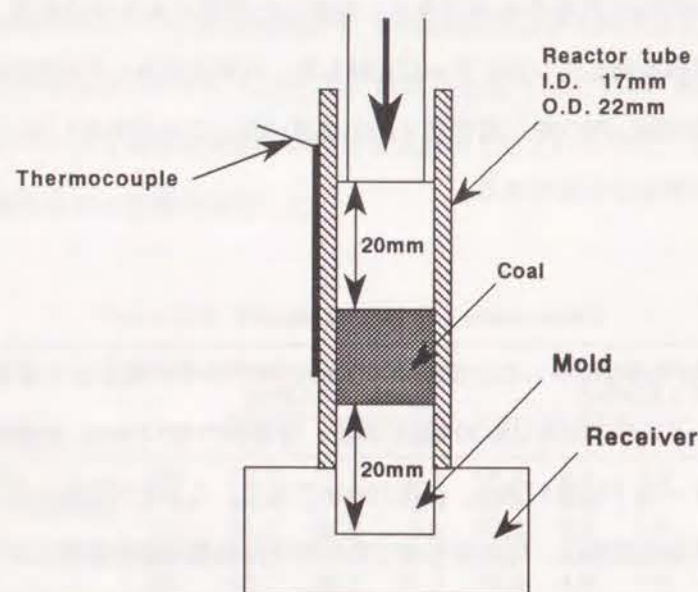


Fig.6.2 熱間加圧塊成化に用いた鋳型

(3) コークスの製造方法

28x36メッシュ(平均粒径 $d_p=500\mu\text{m}$)にふるい分けして乾燥した石炭2.5gを成型器に充填し、一定の荷重(P)を負荷してから塊成化温度(T_f)まで一定速度(a)で昇温した。塊成化温度に達した後、一定時間(t_h)保持した。まず、OP炭について、 $a=2, 5, 10, 20, 50, 100^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $P=10\times 10^5, 50\times 10^5, 100\times 10^5\text{Pa}$ 、 $T_f=450, 500, 600^\circ\text{C}$ 、 $t_h=0, 30, 60\text{min}$ の条件下で実験を行い、操作条件の影響を検討した。他の石炭については、 $P=100\times 10^5\text{Pa}$ 、 $a=20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $T_f=500^\circ\text{C}$ 、 $t_h=30\text{min}$ の条件下(以後これを標準条件と呼ぶ)でのみ実験を実施した。塊成化した試料は、冷却後、目視で塊成化の状態を観察後、見かけ密度、収率を測定した。

(4) コークスの性能評価

熱間成型器により塊成化した試料は T_f までしか加熱されていないので、見かけ密度、収率測定の後、別途 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で窒素雰囲気中で 800°C まで昇温、炭化した。また、一部の試料については 1100°C まで昇温炭化した。これらの試料は偏光顕微鏡で観察するとともに、コークスとしての性能を評価するために CO_2 との反応性と破壊強度を測定し、現行コークス炉で製造されたコークス(関西熱化学(株)提供、以後実コークスと呼ぶ)の性能と比較した。

(4-1) CO_2 との反応性

熱天秤(TGA-50 島津製作所)を用いて、温度 950°C において流量 $50\text{ml}/\text{min}$ の純 CO_2 流通下に微粉碎したコークスを反応させ、重量減少の経時変化を測定した。この重量変化を1次反応で近似して反応速度定数 $k[\text{min}^{-1}]$ を求め、それを反応性の指標とした。

(4-2) 破壊強度の測定

炭化物は径15mm、厚さ8mm程度の円盤状であるので、まずそれを高さ方向にできるだけまっすぐになるよう数個に分割した。そして互いに平行な2平面に対して垂直方向に、モーターで上下に可動するロッドにより荷重を負荷し、試料が破壊する時の荷重をロードセル(LU-200KSB34D (株)共和電業)によって測定した。これを試料の断面積で除して破壊強度(F_j)とした。

6.3 結果と考察

6.3.1 熱機械分析装置(TMA)による軟化・溶融挙動の検討

まず、石炭層に荷重を負荷することにより石炭の熱分解挙動がどのように変化するかをTMAを用いて検討した。その結果をFig.6.3に示した。荷重を負荷しない場合、強粘結炭のPDH炭、SR炭は450~500℃の温度域で体積が大きく膨張している。これは、軟化溶融による体積の膨張であると考えられる。微粘結炭のOP炭は、450℃付近で急激な体積の膨張が見られるが、強粘結炭よりも体積変化の割合が小さい。しかし、同じ微粘結炭であるCJ炭は逆に収縮している。非粘結炭のCV炭では、体積はほとんど変化しなかった。

次に、荷重を負荷した場合には、強粘結炭のPDH炭、SR炭は体積が収縮し、特にPDH炭では最終的に体積は0になった。これは、軟化溶融性が非常に促進された状態で荷重が負荷されたために試料セルから石炭が漏出したからである。微粘結炭のOP炭、CJ炭も体積が減少しているが、荷重を負荷することにより軟化溶融性が促進され、圧密が進んだためと考えられる。このことから、荷重を負荷することにより微粘結炭を塊成化できる可能性があることが示された。しかし、非粘結炭のCV炭は荷重を負荷しても体積の変化はほとんど認められなかった。

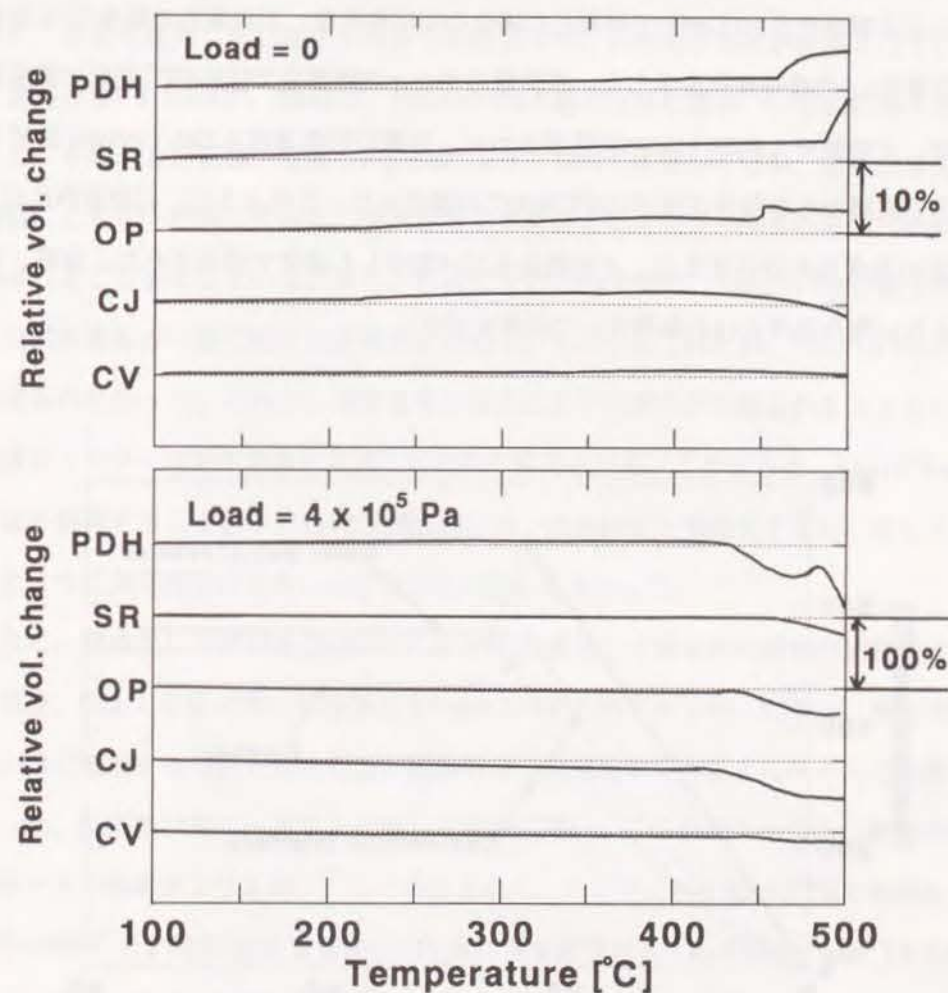


Fig.6.3 熱機械分析装置(TMA)による軟化・溶融挙動の検討

6.3.2 石炭層の昇温プロフィール

本研究では成型器内の石炭層を所定の昇温速度で、できるだけ層内を均一に加熱したい。そこで、まず成型器の外部の側壁に穴をあけて熱電対を石炭層に挿入して層内の温度を測定し、反応管外壁の温度と石炭層内の温度との関係を求めた。その一例として、Fig.6.4に反応管外壁を20℃/minで昇温した場合の反応管外壁、石炭層内の温度(反応管内壁、反応管中心)の経時変化を示した。石炭層の中心と内壁部分では約40℃程度の温度差があるが、どの部分も約20℃/minで昇温された。外壁の昇温速度を100℃/minに設定した場合も石炭層の中心部分ではほぼ100℃/minで昇温された。このように、石炭層内には40℃程度の温度差が存在するが、どの部分もほぼ設定した速度で昇温された。以降、特に断わらない限り温度とは石炭層中心の温度を示す。

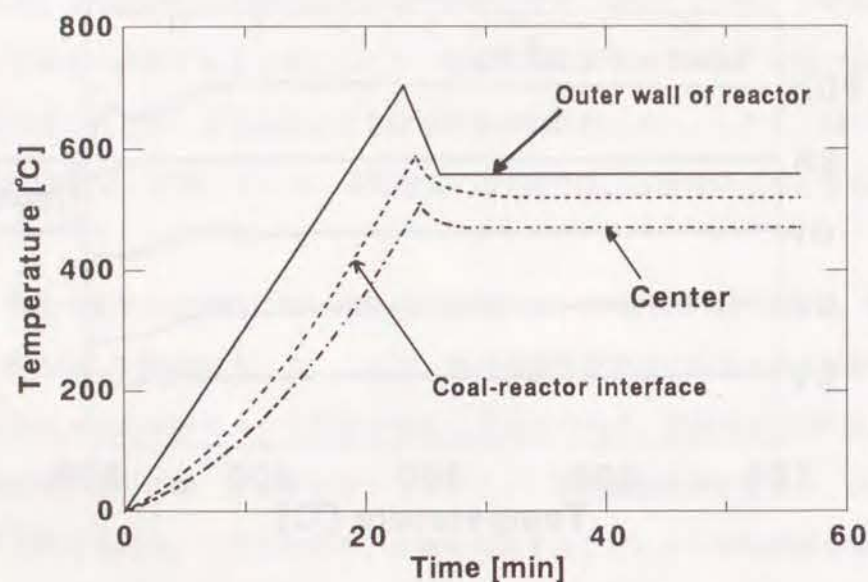


Fig.6.4 石炭層の昇温パターンの一例

6.3.3 OP炭の塊成化に及ぼす諸操作条件の影響

微粘結炭のOP炭を用いて塊成化に及ぼす諸操作条件の影響を検討した。

(1) 負荷荷重の影響

最初に、塊成化に及ぼす荷重の影響を、負荷荷重以外は標準条件に固定して検討した。まず、荷重を負荷しない場合には全く塊成化せず、石炭粒子形状が維持されていた。次に負荷荷重 P を 10×10^5 、 50×10^5 、 100×10^5 Paと変化させた場合、いずれの場合も塊成化した。そのときの収率、密度をFig.6.5に示す。500℃加熱炭の収率、密度は負荷荷重の増加にともない増加しており、負荷を負荷することによりタール分の系外への拡散が抑制されることを示している。また、目視によると $P=10 \times 10^5$ 、 50×10^5 Paの場合は塊成化した試料表面の一部に粒子が原形をとどめているのが見られたが、 100×10^5 Paの場合には見られなかった。これは、荷重負荷の増大により圧密化が促進されるとともに、粒子に溜まったタール分が溶融を促進したためと考えられる。このように、 10×10^5 Pa以上の荷重を負荷することにより通常は塊成化しない微粘結炭も塊成化できた。そして、予想したように負荷荷重の大きいほど塊成化の度が高かった。

次に、塊成化した試料を別途800℃まで昇温・炭化して得られた試料の原料石炭に対する収率、 CO_2 との反応性、破壊強度をFig.6.5にまとめて示した。収率は、負荷荷重が大きいほど増加する傾向が見られる。反応性は、負荷荷重の大きさにほとんど影響されなかった。反応性は実コークスと比較して非常に高い。この原因の一つは、熱処理温度が実コークスの場合よりも低いためと考えられた。そこで、 $P=100 \times 10^5$ Paで塊成化した試料を1100℃まで昇温・炭化してから CO_2 反応性を測定すると $k=3.7 \times 10^{-3} [\text{min}^{-1}]$ と大きく低下し、実コークスの3倍程度の反応性となった。一方、破壊強度はいずれの場合も実コークスよりも相当大きく、負荷荷重が大きいほど大きくなっており、強度の面からは荷重は 10×10^5 Paで十分であることがわかる。

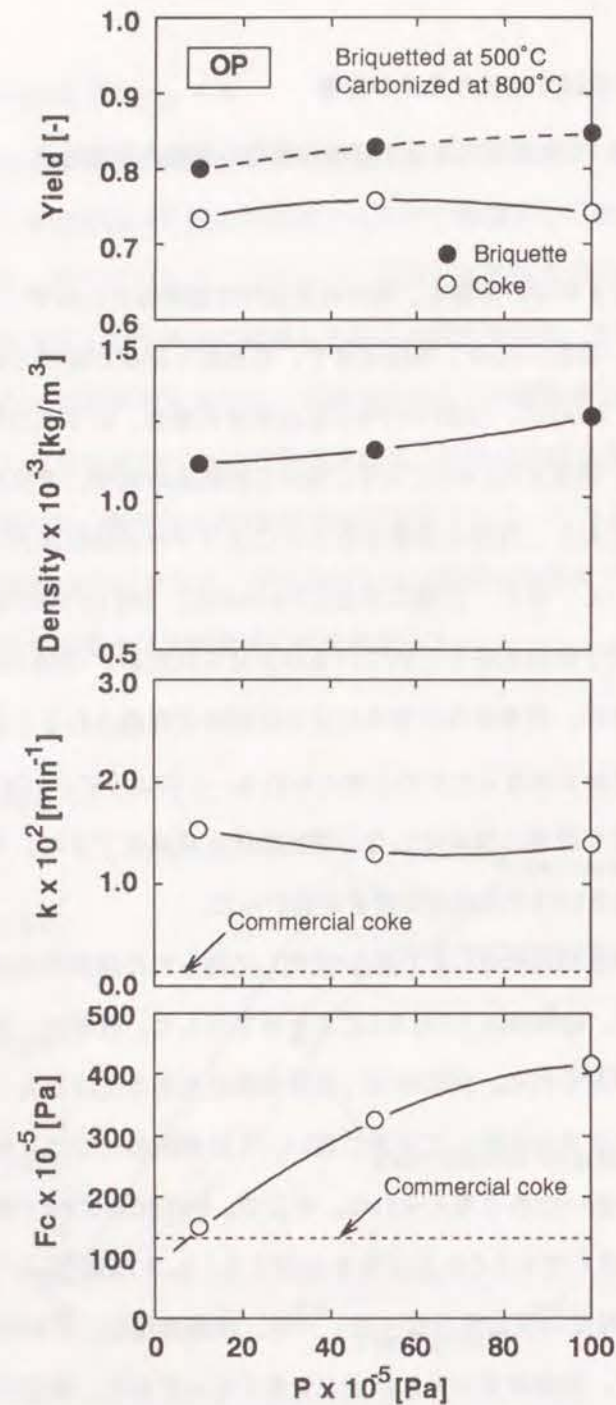


Fig.6.5 OP炭の塊成・コークス化に及ぼす負荷荷重Pの影響
(a=20°C/min, T_i=500°C)

Fig.6.6(a)、(b)に、それぞれ $P=10 \times 10^5$ 、 100×10^5 Paで塊成化後800°Cで炭化した試料の偏光顕微鏡写真を示した。 $P=10 \times 10^5$ Paで加圧した時にはまだ粒子の原形が認められ、一部に異方性組織が見られる程度で大部分等方性組織である。一方、 $P=100 \times 10^5$ Paの場合には、粒子の原形は認められず、また異方性組織が広い範囲にわたって広がっている。この程度まで加圧すると石炭粒子同士は十分接触でき、微量の粘結性成分でも石炭の軟化溶解に有効に働いたと考えられる。

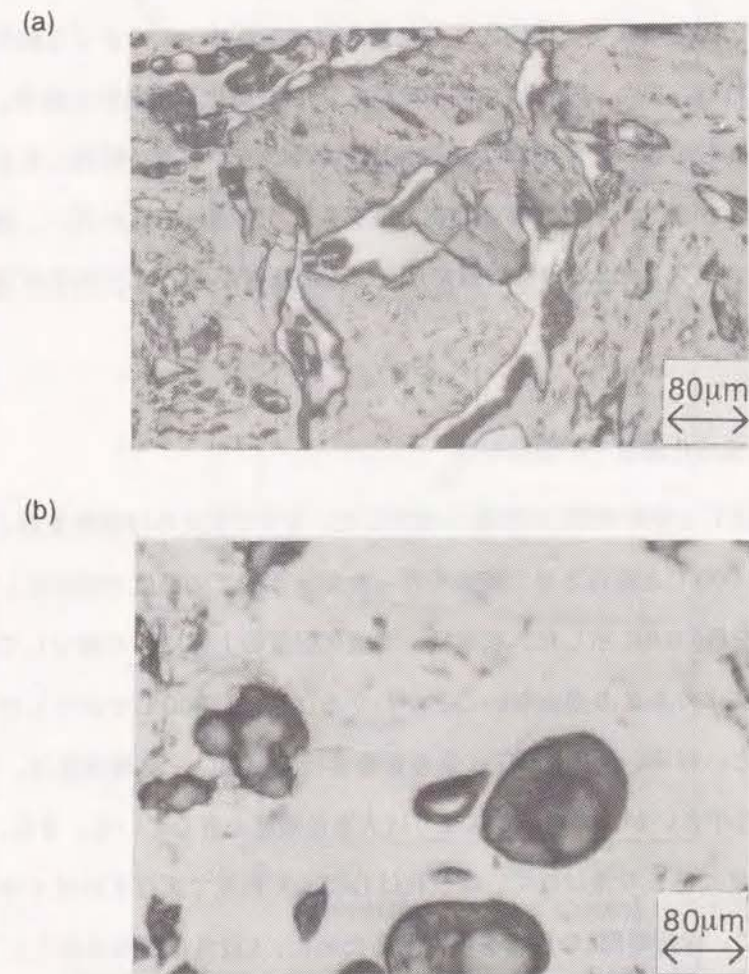


Fig.6.6 炭化後試料の偏光顕微鏡写真(a) $P=10 \times 10^5$ Pa, (b) $P=100 \times 10^5$ Pa

(2) 昇温速度の影響

次に昇温速度の影響について検討した。昇温速度 a 以外は標準条件下に、 a を2、10、20、50、100°C/minと変化させて塊成化を試みた。その結果、すべての昇温速度で塊成化した。その時の収率、密度をFig.6.7に示した。興味深いことに、収率、密度ともに昇温速度が10、20°C/min付近で最小となる傾向が見られた。昇温速度が増すと、熱分解反応が急激に進むため粒子内部の圧力が急激に増加する。その結果、タール状物質の粒子外への拡散が促進されるとともに、二次反応(重縮合反応)も促進される。前者は収率を減少させる効果を、後者は収率を増加させる効果を有するため、このような結果が得られたものと考えられる。また、Fig.6.7には800°Cまで昇温・炭化した試料の収率、 CO_2 との反応性、破壊強度も示した。反応性は、昇温速度の遅い方が小さい傾向にあるが、昇温速度による差は小さく、いずれの場合も実コークスより相当反応性が高い。強度は全ての昇温速度で実コークスの2.5~3倍の値を示し、昇温速度が遅いほど強度が強いことがわかる。

(3) 塊成化温度と塊成化温度での保持時間

次に、塊成化温度 T_f と保持時間 t_h の影響を検討した。まず、 T_f 以外は標準条件とし、 T_f を450°C、500°C、600°Cと変化させて実験を行ったが、すべての温度で塊成化した。その時の収率、密度をFig.6.8に示した。収率は、塊成化温度の上昇により減少している。密度は塊成化温度によりあまり差がないことがわかる。次に、800°Cで炭化した試料の物性値に注目すると、収率、反応性は T_f に余り影響されていない。破壊強度は、 $T_f=450^\circ\text{C}$ では他の場合より小さいが、実コークスよりは大きな強度を有している。また、 $T_f=500^\circ\text{C}$ と600°Cでは強度にあまり差はなく、塊成化は $T_f=500^\circ\text{C}$ 程度で実行すれば十分であると考えられる。次に、保持時間 t_h の影響を検討するために、 t_h 以外は標準条件として、 $t_h=0\text{min}$ 、30min、60minと変化させて実験したところ、全ての場合で塊成化した。実験結

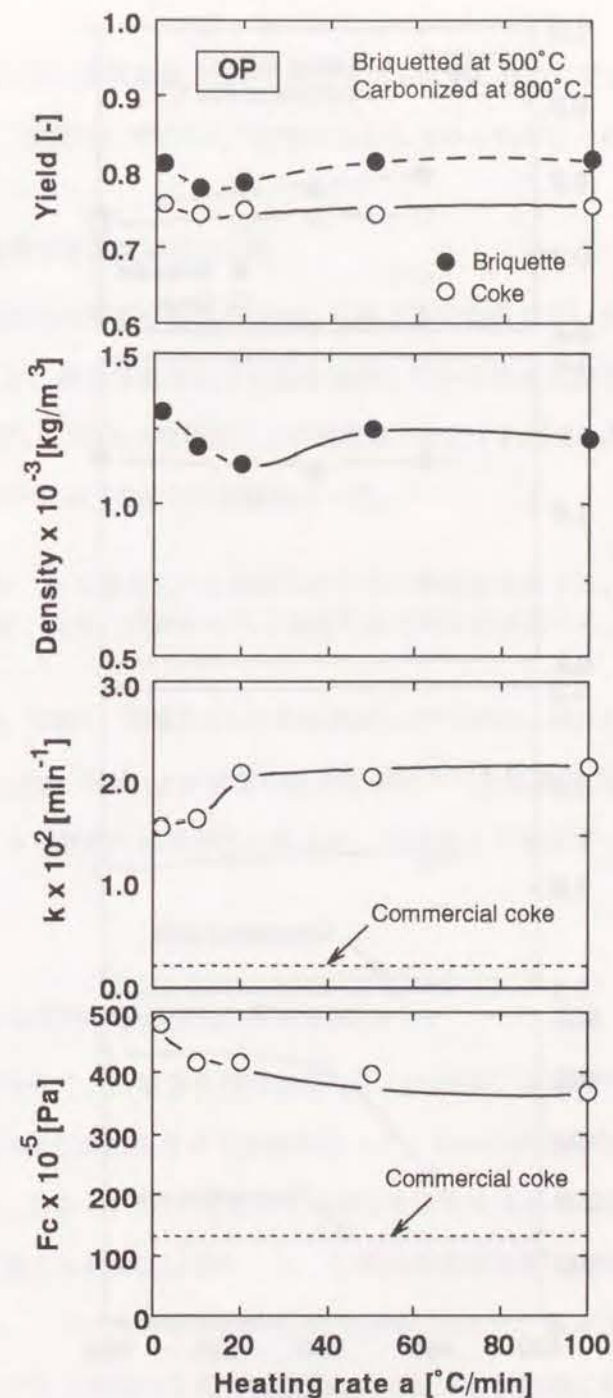


Fig.6.7 OP炭の塊成・コークス化に及ぼす昇温速度 a の影響
($P=100 \times 10^5$ Pa, $T_f=500^\circ\text{C}$)

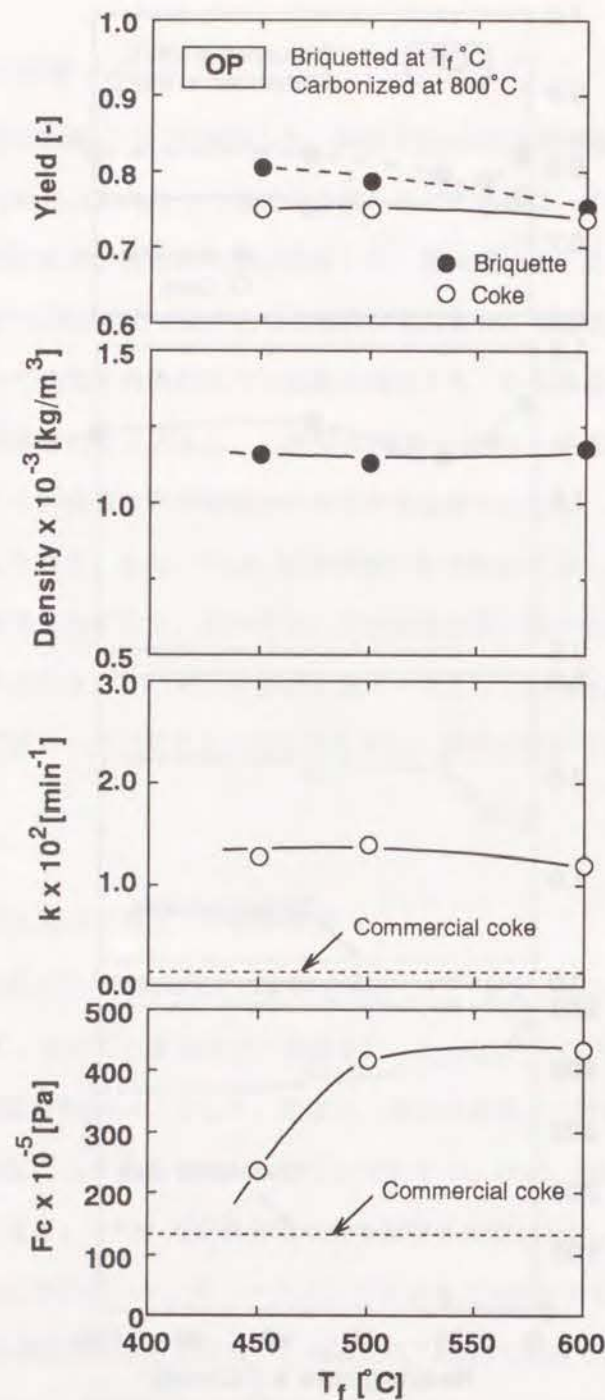


Fig.6.8 OP炭の塊成・コークス化に及ぼす塊成化温度 T_f の影響
($P=100 \times 10^5$ Pa, $a=20^\circ\text{C}/\text{min}$)

果は示していないが、塊成化後の収率、密度、さらには、 800°C で炭化した試料の収率、 CO_2 との反応性、強度のいずれも t_h の影響はほとんどみられなかった。

6.3.4 荷重を負荷する温度域について

いままでの実験では荷重を塊成化開始から終了まで負荷していた。しかし、実際のプロセスを考えると、適当な温度まで石炭を加熱してから加圧成型する方法が現実的と考えられる。そこで、このような場合にどの温度域で加圧すれば良いかを検討するために、OP炭を用いて以下に示す2通りの実験を行った。

実験1 ある温度 T_B から塊成化終了まで荷重を負荷する。

実験2 塊成化開始からある温度 T_E まで荷重を負荷する。

塊成化の条件は、実験1、実験2ともに昇温速度 $a=20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、塊成化温度 $T_f=500^\circ\text{C}$ 、保持時間 $t_h=30\text{min}$ とした。実験1より荷重の負荷を開始すべき最高の温度が、実験2より荷重の負荷を終了できる最低の温度が見い出され、両実験より加圧すべき温度範囲が明らかとなる。

(1) 荷重の負荷を開始する温度 T_B の影響(実験1)

上述の塊成化条件で、荷重負荷開始温度 T_B を、(1)室温、(2) 247°C 、(3) 332°C 、(4) 391°C 、(5) 422°C の5通りに変化させて実験を行った。(1)~(3)の温度から荷重を開始した時には塊成化した。しかし、(4)から荷重を負荷した場合は塊成化したが、全体に粒子の原形がはっきりと認められ非常に脆かった。(5)から荷重を負荷した場合は一部塊成化したに過ぎなかった。このときの収率、密度をFig.6.9に示した。収率は大きな差はないが、温度が高くなってから荷重の負荷を開始するほど減少する傾向にある。密度も(1)~(3)では大差ないが、(4)、(5)では小さいことがわかる。これは、荷重を負荷することによりタール分の散逸が抑えられることを意味しており、それによって軟化溶解が促進され塊成

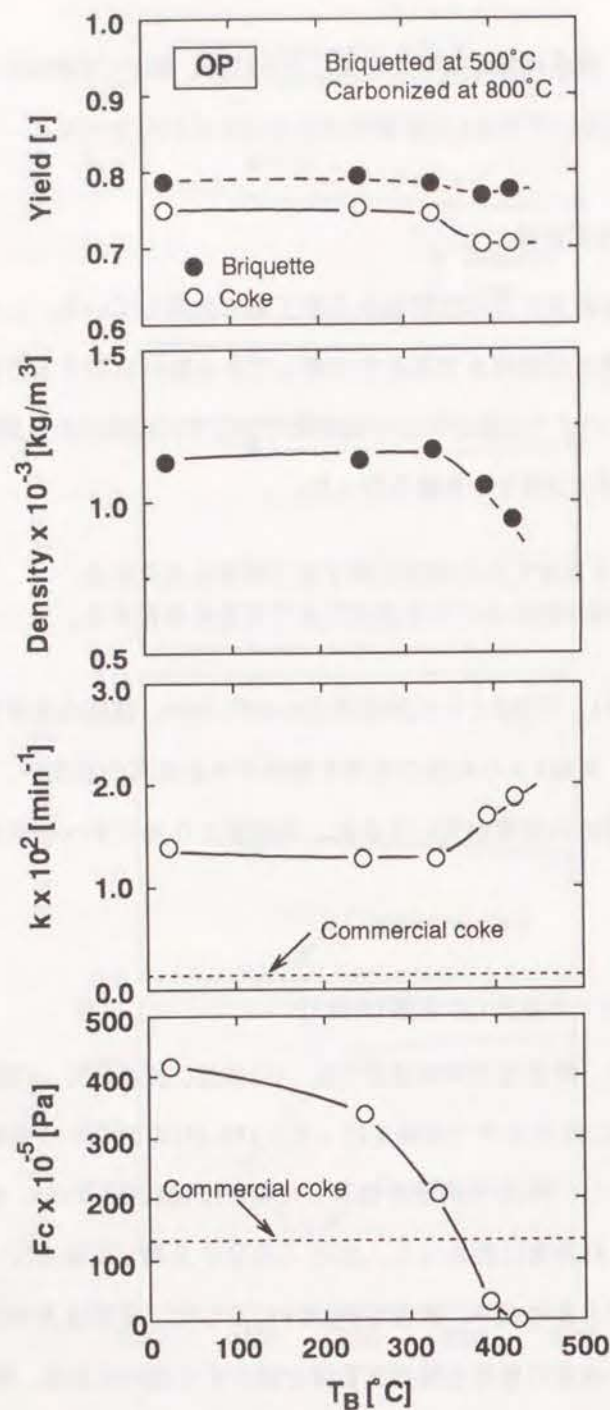


Fig.6.9 OP炭の塊成・コークス化に及ぼす加圧開始温度 T_B の影響

化が進むことを示唆している。

(1)~(5)の試料を800°Cで炭化した試料に注目すると、(4)、(5)の試料の収率は(1)~(3)の試料に比べて極端に小さい。この結果は、500°C程度までの加圧の有無がそれ以降の熱分解・炭化に大きく影響を与えることを示している。すなわち、熱分解が急激に進行する温度域で十分に加圧した試料と加圧が不十分な試料とでは収率に大きな差はなくても炭素基質に相当の差が生じている。これは CO_2 との反応性に如実に現れており、(4)、(5)の試料の反応性は他の試料に比べて相当高い。また、強度は荷重を負荷する温度が高くなるにつれて小さくなっており、塊成化が進んでいなかった(4)、(5)の試料は非常に強度が小さく、実コークスよりも弱いことがわかる。以上より、十分な強度を有するコークスを製造するには、熱分解が始まる前、すなわち300°C付近から荷重を負荷することが重要であることがわかった。

(2) 荷重の負荷を終了する温度 T_E の影響(実験2)

次に、荷重の負荷を終了する温度 T_E の影響について検討した。室温から荷重を負荷して、(1)191°C、(2)231°C、(3)315°C、(4)358°C、(5)412°C、(6)500°Cで荷重を終了する実験を行った。(5)~(6)の試料は塊成化したが、350°C以下までしか荷重を負荷しなかった(1)~(4)の試料は塊成化が十分でなかった。その時の収率、密度をFig.6.10に示した。収率には、大きな差が見られないが、高い温度まで荷重を負荷している方が、収率は高くなる傾向がある。先にも述べたように、 T_E が高いほど荷重を長時間負荷しているためにタール分の散逸が抑制されたと考えられる。また、密度は T_E の上昇につれて直線的に大きく増加している。

(1)~(6)の試料を800°Cで炭化した試料の反応性は、 T_E の影響を余り受けない。一方、強度は、高い温度まで荷重を負荷していた方が大きくなり、密度の変化とよく対応している。これらの結果は、石炭が軟化している状態でできるだけ長く荷重を負荷する方が緻密な構造をもった強度の大きなコークスを製造できることを示している。荷重を負荷

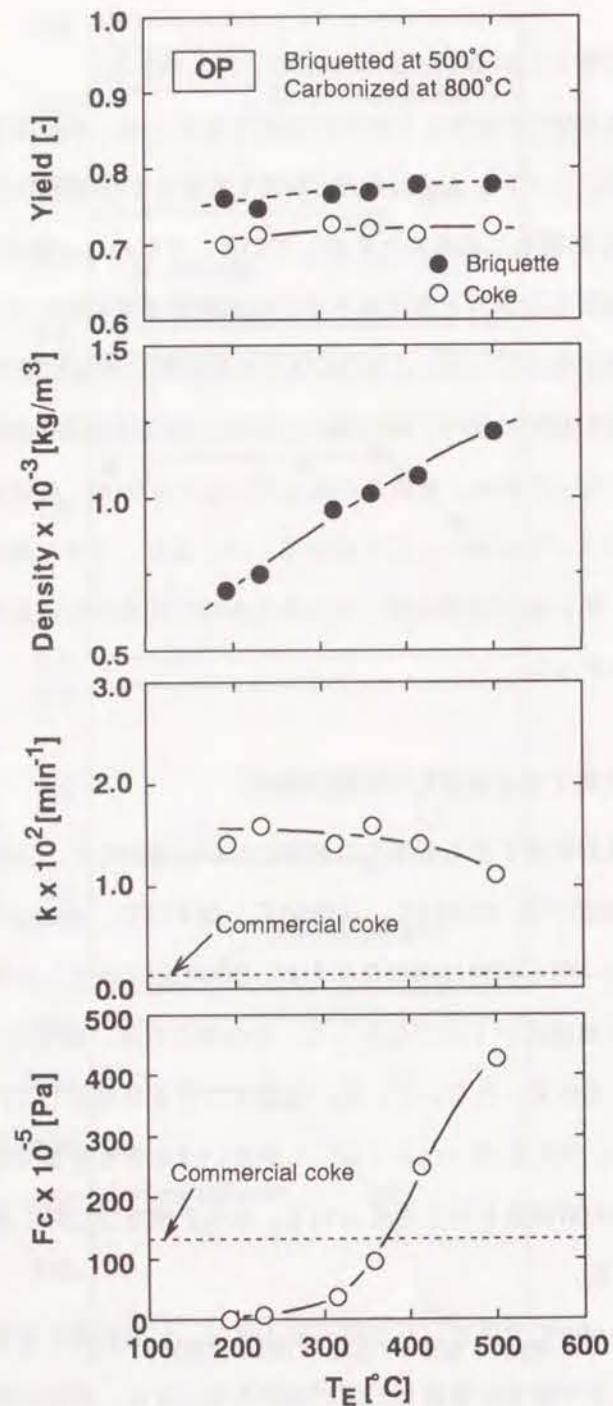


Fig.6.10 OP炭の塊成・コークス化に及ぼす加圧終了温度 T_E の影響

すべき温度域(時間)をできるだけ短くするという観点から検討すると、(5)の試料は(6)の試料に比べて強度が弱い、実コークスと比較すると十分に強固なコークスとみなせるので 450°C 付近まで荷重を負荷すれば十分であると言える。

Fig.6.11(a)(b)にそれぞれ $T_E=358$ 、 500°C まで荷重を負荷して得られたコークスの偏光顕微鏡写真を示した。(a) $T_E=358^{\circ}\text{C}$ の方は、まだ一部に粒子の境界が見られる。一方、(b) $T_E=500^{\circ}\text{C}$ の方は、粒子の境界は全く見られない。これより、 500°C まで荷重を負荷することにより微量の粘結成分が石炭の軟化・熔融に有効にはたらいたことがわかった。

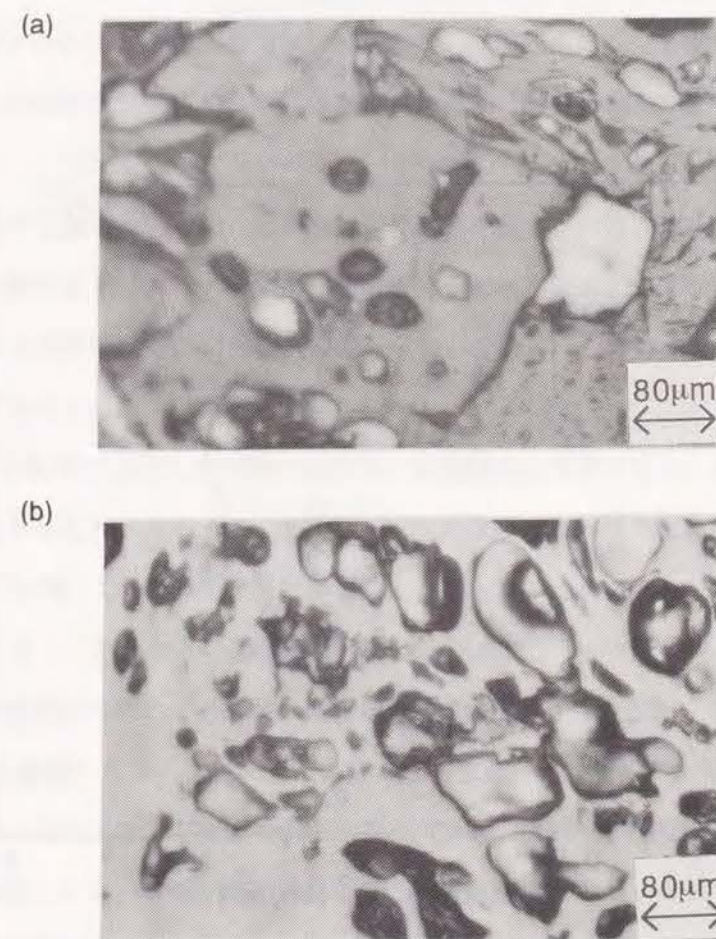


Fig.6.11 炭化後の偏光顕微鏡写真 (a) $T_E=359^{\circ}\text{C}$, (b) $T_E=500^{\circ}\text{C}$

以上の実験1と実験2より300~450℃付近の軟化熔融状態となる温度域で荷重を負荷することが重要であることがわかった。そこで、昇温速度、負荷荷重等は同じ条件で実際に300℃から450℃の温度域で荷重を負荷して塊成化を行い、800℃で炭化した試料の強度を測定したところ $355 \times 10^5 \text{ Pa}$ と非常に強い強度を有していることがわかった。このことより300℃から450℃の温度範囲で加圧すれば微粘結炭からも強度的には十分なコークスを製造できることが明らかになった。さらに、コークスの強度がどのような物性と密接に関連するかを検討したところ、Fig.6.12に示すように全てのデータが密度(500℃の値)で良好に相関された。

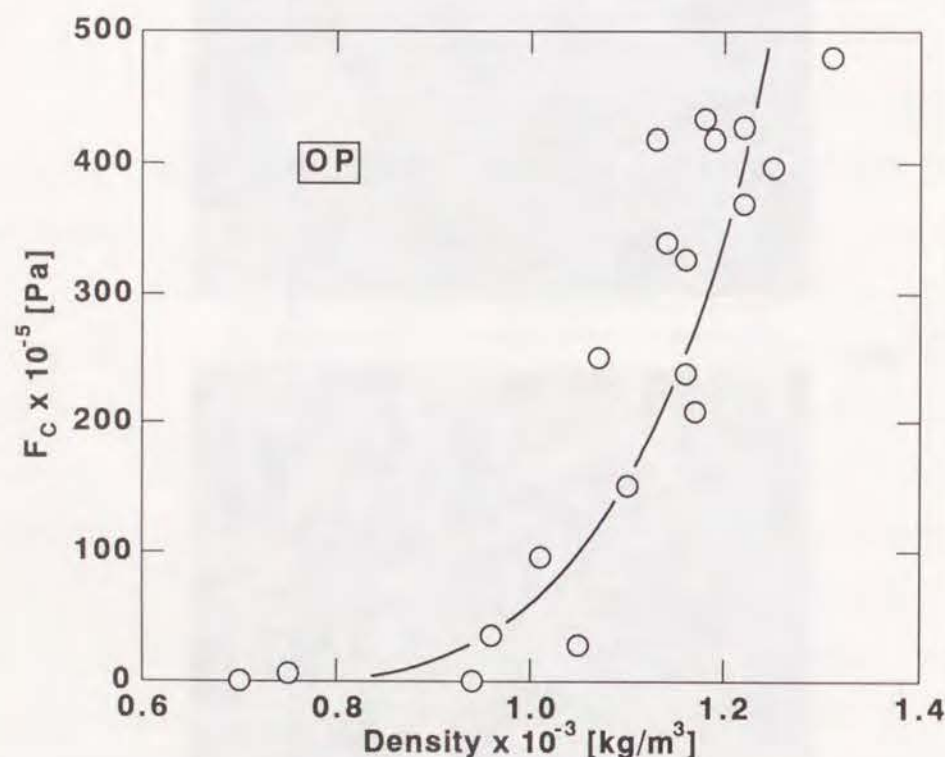


Fig.6.12 破壊強度と密度(500℃の値)との関係

6.3.5 炭種の影響

いままでは、微粘結炭のOP炭を用いてコークスの製造を試みてきたが、ここでは、他の4種類の石炭を標準条件下でコークス化できるかどうかを検討した。この結果、意外なことに強粘結炭のSR炭、PDH炭は十分に塊成化せず、フレーク状になっており非常に脆かった。また、密度もFig.6.13に示すように、OP炭、CV炭に比べて小さかった。この原因は、500℃で30分間加圧保持した後に加圧を停止すると急激にガスが発生し石炭層が大きく膨張したことから明らかなように、ガス抜きが十分行われていないためと考えられた。SR、PDH炭は450℃程度で完全に溶融しているため、液相からガスが抜けるのに時間がかかるが、本実験では気密性の良い成型器中に石炭を保持し、しかも、 $100 \times 10^5 \text{ Pa}$ もの荷重を負荷しているためにガス抜きに一層長い時間が必要になると考えられる。そこで、PDHを用いて保持時間 t_h を10時間まで延長すると、十分塊成化し密度も $1.05 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ に達した。このことから、保持時間を長くすれば、PDH炭などの強粘結炭からも強い強度をもったコークスを製造できるものと推定されるが、本研究で想定しているプロセスは短時間でのコークス製造を目指している。この観点からすると、強粘結炭は想定プロセスに適さない石炭と言える。

次に、800℃で炭化した試料の反応性、破壊強度に注目すると、反応性は炭種により大きな差が生じた。すなわち、SR炭、PDH炭は現行コークスとほぼ同等の反応性であったが、OP炭、CV炭の反応性は非常に大きかった。これより、反応性は炭種に大きく影響されることがわかる。強度については、塊成化が十分でなかったSR炭、PDH炭の炭化物の強度は当然のことながら実コークスの強度よりも小さかった。しかし、OP炭、CV炭から製造したコークスの強度は非常に大きかった。特に、非粘結炭のCV炭からも実コークス以上の強度を有するものが製造できた。これは、荷重の負荷により、熱分解過程で生成したタール分が石炭内に留まるために石炭の溶融を促進するとともに圧密のために粒子間の距離も小さく、少量のタール分でも塊成化に有効に働いたと考えられる。

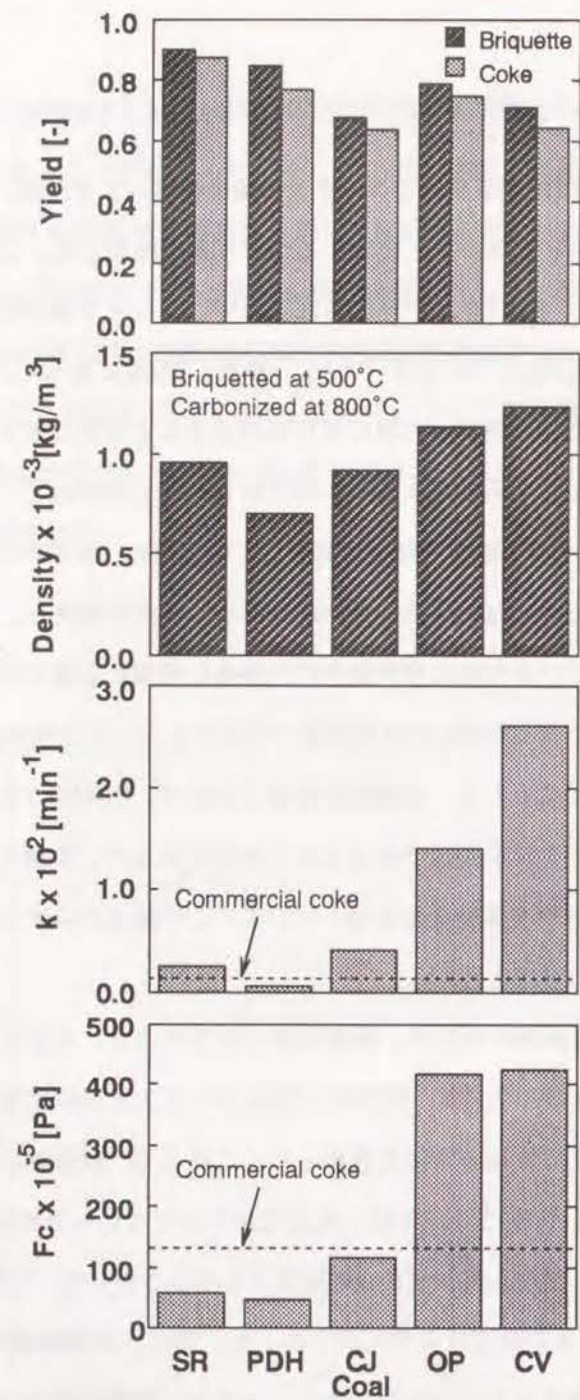


Fig.6.13 炭種による塊成・コークス化の相違
 (a=20°C/min, P=100×10⁵ Pa, T_r=500°C)

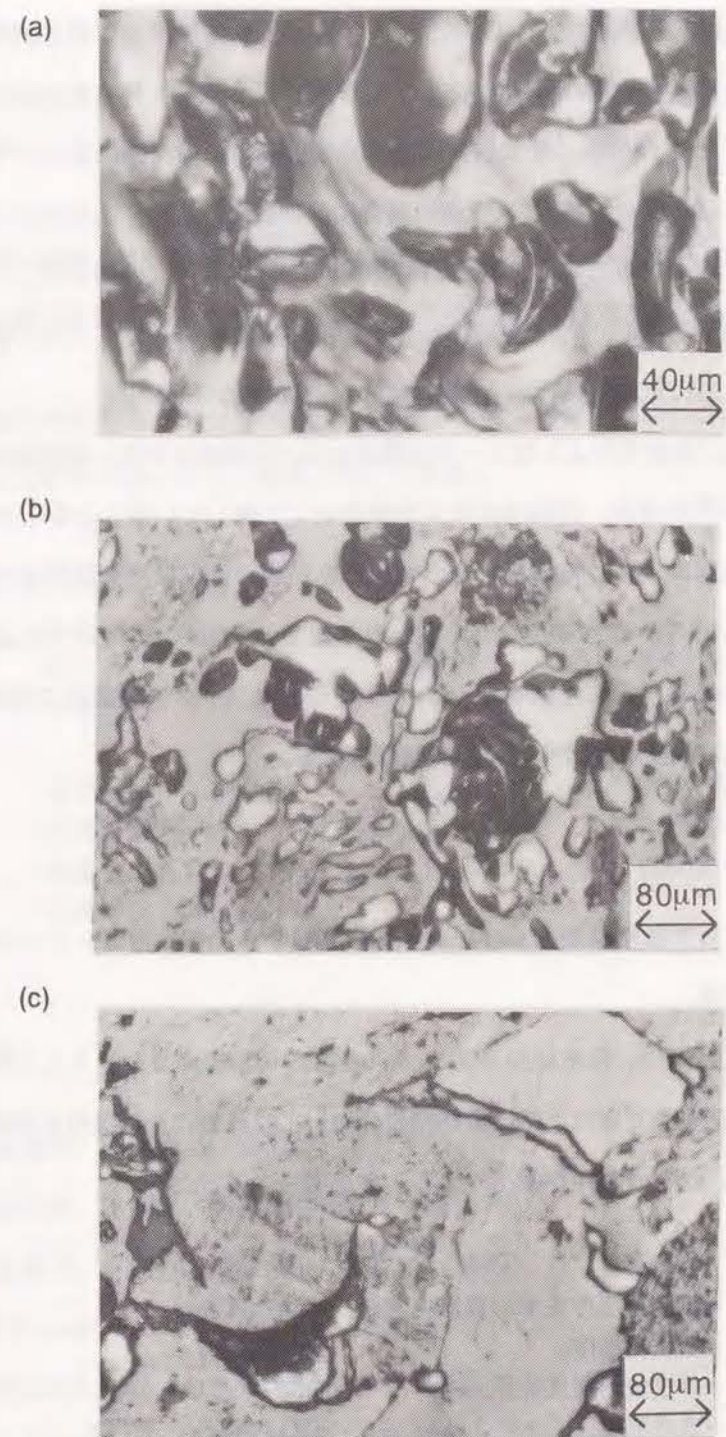


Fig.6.14 炭化後の偏光顕微鏡写真 (a)SR, (b)OP, (c)CV

Figs.6.14(a)~(c)にSR炭、OP炭、CV炭を用いて製造したコークスの偏光顕微鏡写真を示す。Fig.6.14(a)に示すように強粘結炭であるSR炭の場合には、異方性が広がり流れ構造になっていることがわかる。また、ガスが十分抜けていないために多くの気泡が見られる。Fig.6.14(b)に示す微粘結炭のOP炭の場合には、石炭の溶融によりひとつひとつの粒子の区別ができなくなっている。Fig.6.14(c)の非粘結炭のCV炭の場合は、わずかに石炭粒子の原形が見られるが、粒子が融けている様子が窺える。そして、ガス抜きが十分に行われているために気泡がほとんど見られないことがわかる。

以上のことから、本研究のようなコークス製造法は、粘結成分が多い強粘結炭よりも、粘結成分の少ない微粘結炭、非粘結炭の方が原料として適していることがわかった。しかし、反応性は炭種によってほぼ決まるので、微粘結炭、非粘結炭を原料とする場合には反応性を下げる何らかの方策が必要と思われる。その1つは、先に述べたように炭化温度をできるだけ高くすることであるが、そうすると本コークス製造法の特徴の1つが失われることになる。反応性は今後の検討課題である。

6.4 結論

熱間成型法によって微粘結炭ならびに非粘結炭単味からの製鉄用コークスの迅速製造を試みた。その結果、

1. 微粘結炭のOP炭、非粘結炭のCV炭から強度の面では実コークスを上回る

コークスを製造できた。特に微粘結炭については詳細に操作条件の影響を検討し、以下の条件が適当であることを明らかにした。

•負荷荷重:	10x10 ⁵ Pa以上
•塊成化温度までの昇温速度:	2~100℃/min
•塊成化温度:	500℃程度
•荷重負荷温度範囲:	300~450℃
•焼成温度:	CO ₂ 反応性を下げる には1000℃以上

これは、荷重の負荷により生成したタール分が石炭内に留まるために、石炭の溶融を促進するとともに圧密により石炭粒子間の距離が接近するために少量のタール分でも塊成化に有効に働くためだと考えられる。

2. 操作条件が最も影響を及ぼす特性値は破壊強度である。CO₂反応性は主として炭種の影響を大きく受けるので、今後反応性を下げるための検討が必要である。
3. 強粘結炭からのコークス製造には本プロセスは適さない。これは、ガス抜きが十分行われないためであると考えられる。

【この章で用いた略号・記号】

CJ	セレジョン炭	CV	コールバレー炭
OP	オブチマム炭	PDH	ピークダウン炭
SR	スモーキーリバー炭		
a	昇温速度 [℃/min]	F _c	破壊強度 [Pa]
P	負荷荷重 [Pa]	T _B	荷重負荷開始温度 [℃]
T _E	荷重負荷終了温度 [℃]	T _f	塊成化温度 [℃]
t _h	保持時間 [min]		

【参考文献】

- 1) 美浦義明、奥原捷晃、燃協誌、**61**, 169 (1982)
- 2) 平本信義、鉄鋼界、昭和50年6月号, 32 (1975)
- 3) 奥原捷晃、鉄鋼界、昭和62年3月号, 42 (1987)
- 4) J.E.Barker, *J.Inst. Fuel*, **40**, 387 (1967)
- 5) W.Reerink, *J.Inst. Fuel*, **43**, 285 (1970)
- 6) N.M.Potter, *J.Inst. Fuel*, **43**, 497 (1970)

- 7) 吉田雄次、熊井順二郎、山口 潔、加藤 勉、宮坂勝利、白石 稔、燃協誌、
45, 575 (1966)
- 8) 吉田雄次、熊井順二郎、山口 潔、白石 稔、戸田雄三、丸山勝久、燃協誌、
46, 610 (1967)
- 9) 吉田雄次、熊井順二郎、山口 潔、戸田雄三、白石 稔、丸山勝久、燃協誌、
48, 738 (1969)
- 10) 豊田貞治、熊井順二郎、山口 潔、丸山勝久、燃協誌、49, 718 (1970)
- 11) 熊井順二郎、山口 潔、丸山勝久、豊田貞治、燃協誌、50, 655 (1971)
- 12) (社)日本鉄鋼協会、コークス製造のための乾留制御部会、部会長(持田勲) 私信

総 括

重質炭素資源の固体としての有効利用として、分子ふるい炭素(MSC)と高炉用コークスの製造に注目してこれらの新製造法とその応用について検討した。

第1章では、石炭からのMSCの新しい製造法について検討した。従来の方法は、原料を一度炭化して生成した細孔を修飾して細孔径を制御するものであった。これに対し、ここで提出した方法は、原料を改質して炭化することにより原料の炭化挙動を変化させて細孔径を制御する方法である。この方法により非常にシャープな細孔分布を有するMSCを製造できた。また、炭化温度、改質剤との混合比を変化させることにより細孔径を0.37~0.43nmの間でサブオングストロームの精度で細孔径を制御できた。

第2章では、ピッチ、アントラセンなどの有機物を含むフェノール樹脂を生成させこれを炭化することによってMSCの製造を試みた。わずか5wt%の有機物を添加することにより、炭化過程での重量減少速度を大きく変化させることができた。その結果、得られた炭化物の細孔分布はフェノール樹脂から得られた炭化物の細孔分布とは異なり、非常にシャープであった。特に、アントラセンを添加して600℃で炭化した炭化物の細孔は、0.40~0.43nmに集中していた。

第3章では、本研究で提案した方法によって石炭、フェノール樹脂から製造したMSCを用いることにより(1)プロピレンとプロパン、(2)1-ブテンとイソブチレン、(3)二酸化炭素とメタンを分離できるか否かについて検討した。各々のガスの吸着等温線を測定した結果、吸着量の差によってこれらのガスを分離できる可能性があることがわかった。また、(3)については、拡散速度の差による分離も可能であることを明らかにした。

第4章では、MSCにニッケルを担持した触媒を調整し、メタノール分解反応を行った。その結果、細孔径の大きな活性炭を担体に用いた場合の主反応生成物はメタンであったが、MSCを担体として用いた場合はメタンの生成がほとんど認められず、選択的に一酸

化炭素と水素を生成した。これは、MSCの狭い細孔内では、メタンへの反応中間体が立体障害のために生成しなかったためだと考えられた。このようにMSCを触媒担体として用いることにより選択性を有する触媒を調製できた。

以上のように、ここで提出したMSCの製造法により非常にシャープな細孔分布を有するMSCを製造できた。そして、ガス分離、触媒担体としての応用が考えられた。そして、ここで示したガス分離の系、触媒反応の系以外にも応用されると考えられる。

次に、新しいコークスの製造法に関して第5章では、模擬移動層を用いて急速に石炭を加熱することによりコークスを1.5~2時間という短時間で連続的に製造できた。この時、反応管下部で生成したタール分が反応管上部の石炭のコークス化に有効に働くことが明らかとなった。このことから、強粘結炭から生成するタール分を利用して、微粘結炭から実コークスと同等の強度、反応性を有するコークスを製造することが可能であった。

第6章では、昇温過程で微粘結炭に荷重を負荷することにより、微粘結炭だけでコークスを製造することに成功した。この時、荷重を負荷する温度域について検討したところ、石炭が軟化溶解する温度域である300~450℃で荷重を負荷することが必要であることが明らかとなった。しかし、反応性が実コークスよりも高かった。

以上のように、通常コークスの原料となり得ない微粘結炭からコークスの製造が可能となった。ここで提案した方法で製造されたコークスは、強度の面では実コークスと同等であるが、微粘結炭のみから製造されたコークスは反応性の面で問題がある。今後、反応性を低下させる手法の開発が期待される。

ここで研究した、分子ふるい炭素と高炉用コークスの製造に共通していることは、“石炭の炭化”である。石炭を固体として利用するには“炭化”は重要なプロセスである。石炭ひいては重質炭素資源の有効利用を考える上で、分子レベルでの炭化挙動の解明が望まれる。

謝 辞

京都大学工学部附属重質炭素資源転換工学実験施設が設立された当初に4回生として配属されて以来7年間にわたり、適切な助言とご指導を頂きました橋本健治教授に心から感謝致します。また、研究についての的確なアドバイスやそのほか細部に至るまで丁寧にご指導頂きました三浦孝一助教授に心から感謝いたします。

そして、論文をまとめるにあたり大変有益なご助言をして頂きました岡崎守男教授、渡部良久教授にお礼を申し上げます。

研究に対する姿勢について態度で示して下さいだった前一廣助手、研究室でいろいろ有意義な話をして下さった内山元志先輩、さらにこの研究の遂行にあたり手助けをして頂いた高元保氏、川口竜生氏、堂元拓哉氏、佐野紀彰氏、野口直樹氏に感謝します。

本論文の第5章、第6章の一部は(社)日本鉄鋼協会特定基礎研究会“コークス製造のための乾留制御部会”の援助を受けて行われました。その際に多くの助言を賜りました関西熱化学(株)天本和馬氏、朝田真吾氏、(株)神戸製鋼所岩切治久氏、住友金属(株)三浦潔氏に感謝します。

そして、関西大学に赴任後も京都大学へ本研究の相談に行くことを快く許して下さいだった室山勝彦教授に大変感謝します。

重炭施設、橋本研究室、関西大学化学工学科の方々を始め美幌YH、どっかいこう会、日能研の仲間から多くの励ましの言葉を頂いたことに感謝します。

最後になりましたが、いつも暖かく見守って頂き、大学院博士後期課程までの進学を許して下さいました両親に対し感謝の念に絶えません。

【本論文に関係する著者の発表論文】

- 1) K. Miura, J. Hayashi and K. Hashimoto
"Production of Molecular Sieving Carbon through Carbonization of Coal Modified by Organic Additives", *Carbon*, **29**, 653 (1991)
- 2) K. Miura, J. Hayashi and K. Hashimoto
"Production of Molecular Sieving Carbons through Co-carbonization of phenol-formaldehyde Resin and Other Organic Substances."
Carbon, **30**, 946 (1992)
- 3) K. Miura, J. Hayashi and K. Hashimoto
"Preparation of Molecular Sieving Carbon from Coal Modified by Organic Compounds"
Proceedings of International Conference on Coal Science, p.4, (New Castle, 1991)
- 4) 三浦孝一, 林 順一, 堂元拓哉, 橋本健治
"各種有機物で改質した石炭, フェノール樹脂から製造した分子ふるい炭素 (MSC) の吸着特性", 化学工学論文集, (投稿中)
- 5) K. Miura, J. Hayashi, T. Kawaguchi and K. Hashimoto
"A Shape Selective Catalyst Utilizing A Molecular Sieving Carbon with Sharp Pore Distribution", *Carbon*, (投稿中)
- 6) 三浦孝一, 林 順一, 佐野紀彰, 橋本健治, 岩切治久
"模擬移動層を用いた急速昇温によるコークスの迅速製造"
日本エネルギー学会誌, **71**, 1184 (1992)
- 7) 三浦孝一, 林 順一, 野口直樹, 橋本健治
"熱間加圧成型によるコークスの迅速製造の試み"
日本エネルギー学会誌, (投稿中)